



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS
BIDIMENSIONAIS (2D/2D) CONSTRUÍDAS A PARTIR DE MATERIAIS
DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LARA MARQUES DAMINELLI

FOZ DO IGUAÇU

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS
BIDIMENSIONAIS (2D/2D) CONSTRUÍDAS A PARTIR DE MATERIAIS
DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Física
Aplicada da Universidade Federal da
Integração Latino-Americana (PPGFISA-
UNILA) como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Mestre em Física Aplicada.

PROF. DR. YUNIER GARCIA BASABE

Orientador

PROF. RAFAEL OTONIEL RIBEIRO RODRIGUES DA CUNHA

Coorientador

FOZ DO IGUAÇU

2019

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS
BIDIMENSIONAIS (2D/2D) CONSTRUÍDAS A PARTIR DE MATERIAIS
DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

LARA MARQUES DAMINELLI

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física Aplicada da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Yunier Garcia Basabe
ILACVN, UNILA, Foz do Iguaçu, PR

Prof. Dr. Dunieskys Roberto Gonzales Larrude
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP

Prof. Dr. Robrigo Leonardo de Oliveira Basso
ILACVN, UNILA, Foz do Iguaçu, PR

FOZ DO IGUAÇU

2019

Catálogo elaborado pela Biblioteca Latino-Americana
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA

D159o

Daminelli, Lara Marques.

Obtenção e caracterização de heteroestruturas bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais dicalcogenetos de metais de transição / Lara Marques Daminelli. - Foz do Iguaçu, 2019.
68 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada.

Orientador: Yunier Garcia Basabe.

1. Metais de transição - dicalcogenetos. 2. Polímero semicondutores. 3. Nanocompósitos 2D/2D. I. Basabe, Yunier Garcia, Orient. II. Título.

CDU: 546.30

Daminelli, Lara Marques

Obtenção e caracterização de heteroestruturas bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais Dicalcogenetos de Metais de Transição/ Lara Marques Daminelli – Foz do Iguaçu, 2019.

68 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada / UNILA, 2019.

Orientador: Prof. Yunier Garcia Basabe / Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha

1. Dicalcogenetos de Metais de Transição. 2. Materiais 2D. 3. Polímero semiconductor. 4. Nanocompósitos 2D/2D. 5. Heteroestrutura híbrida orgânica/inorgânica.

I. Título. Obtenção e caracterização de heteroestruturas bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais Dicalcogenetos de Metais de Transição.

RESUMO

Materiais bidimensionais (2D) da família dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs) tem sido amplamente estudados nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades óticas e eletrônicas o que possibilita seu uso em dispositivos optoeletrônicos. Entretanto, o desenvolvimento de uma metodologia para produzir em larga escala estes materiais DMTs na sua forma bidimensional é um dos grandes desafios atuais para a comunidade científica e tecnológica. Por este motivo, na presente dissertação, foi proposto um método de esfoliação de materiais do tipo DMTs que combina esfoliação mecânica por *ball milling* e esfoliação líquida por banho de ultrassom que permite obter grandes quantidades, ou seja, concentração, de material com uma eficiência relativamente alta. Este método foi aplicado especificamente para o MoS₂, WS₂ e grafeno a partir dos materiais em pó.

Na primeira etapa deste estudo experimental, investigou-se a influência dos parâmetros do processo de moagem, especificamente o tempo, na eficiência do método de esfoliação proposto. Os materiais moídos por diferentes tempos e as dispersões do material esfoliado foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção UV-Vis e microscopia de força atômica (AFM).

Na segunda etapa preparou-se um nanocompósito do tipo 2D/2D combinando os materiais esfoliados MoS₂ e grafeno (MoS₂/grafeno) e uma heteroestrutura híbrida MoS₂/Gr/P3HT a partir do nanocompósito e do polímero semicondutor Poly(3-hexylthiophene) (P3HT). A morfologia dos nanocompósitos foi estudada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e um mapa da composição química destes foi obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). A estrutura eletrônica da heteroestrutura híbrida foi caracterizada por Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoelétrons de Raios X (XPS); Espectroscopia de absorção de Raio-X (NEXAS) e Espectroscopia Auger ressonante (RAS). Os resultados obtidos mostraram um forte acoplamento eletrônico entre o polímero e o nanocompósito, o qual faz deste sistema um potencial candidato para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Palavras-chave: Dicalcogenetos de Metais de Transição. Materiais 2D. Polímero semicondutor. Nanocompósitos 2D/2D. Heteroestrutura híbrida orgânica/inorgânica.

ABSTRACT

Two-dimensional (2D) materials of the Transition Metal Dicalcogenides (DMTs) family have been widely studied in recent years due to their excellent optical and electronic properties, which makes their use in optoelectronic devices possible. However, the development of a methodology for large-scale production of these DMT materials in their two-dimensional form is one of the major current challenges for the scientific and technological community. For this reason, in the present dissertation, a DMTs type exfoliation method has been proposed which combines mechanical ball milling exfoliation and ultrasonic bath liquid exfoliation which allows obtaining large amounts, ie concentration, of material with a relatively efficient efficiency. high. This method was applied specifically to MoS₂, WS₂ and graphene from powder materials. In the first stage of this experimental study, we investigated in detail the influence of the grinding process parameters, specifically time, on the efficiency of the proposed exfoliation method. The milled materials for different times and the exfoliated material dispersions were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy and atomic force microscopy (AFM).

In the second step a 2D/2D nanocomposite was prepared by combining the exfoliated MoS₂ and graphene (MoS₂/graphene) materials and a hybrid MoS₂/Gr/P3HT heterostructure from the nanocomposite and Poly (3-hexylthiophene) semiconductor polymer (P3HT). The nanocomposite morphology was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and a map of their chemical composition was obtained by X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS). The electronic structure of the hybrid heterostructure was characterized by Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS); X-ray Absorption Spectroscopy (NEXAS) and Resonant Auger Spectroscopy (RAS). The results showed a strong electronic coupling between polymer and nanocomposite, which makes this system a potential candidate for applications in electronic and optoelectronic devices.

Keywords: Transition Metal Dicalcogenates. 2D materials. Semiconductor polymer. 2D/2D nanocomposites. hybrid heterostructure Organic/Inorganic.

Dedico este trabalho

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Yunier Garcia Basabe pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou. Ainda, por acreditar em mim, me dando esperanças no mundo acadêmico e me mostrando o quão longe posso chegar. Aqui lhe exprimo a minha gratidão.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha, pelo auxílio durante o estudo, apoio e ajuda nas tomadas de decisões ao longo destes dois anos.

À minha família, por todo o amor, por nunca desistirem de mim e por sempre me apoiarem e estar ao meu lado nos momentos bons e ruins. Ao meu namorado, por me apoiar em minhas decisões, acreditar e incentivar meu caminho na pesquisa.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF), UNILA, por disponibilizar de equipamentos e, em especial, ao Eng. Diego Galeano, técnico do difratômetro de Raios X.

À UNILA pela oportunidade e a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação pela bolsa de mestrado concedida. A todos professores e pesquisadores do Parque Tecnológico de Itaipu (PTI).

Aos meus amigos e colegas do mestrado, pelas conversas, orientações mútuas e discussões científicas e não-científicas. Ao aluno de IC, Ronald, pelo auxílio no início deste ciclo.

Ao LNLS e equipe, pelo suporte técnico prestado durante a aquisição de dados nas linhas de luz SXS, nos anos de 2018 e 2019.

As agências de fomento: CNPq, Fundação Araucária, FINEP e a UNILA/PRPPG pelo suporte financeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Possíveis combinações para DMTs. Os elementos dentro do quadro vermelho representam a família dos calcogênios. Os elementos dentro dos quadros azuis representam os possíveis membros da família dos metais de transição.	4
Figura 2.2. Tipos de ligações nos DMTs. Covalente para intracamada e Van der Waals na intercadas.	4
Figura 2.3. Estrutura dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs): (a) representação gráfica de camadas DMTs. (b) Ilustrações das estruturas DMTs. (Fonte: Adaptado de [16]).....	6
Figura 2.4. Estrutura química do P3HT. (Fonte: [37]).....	8
Figura 2.5. Técnicas para obtenção de materiais 2D. (A) esfoliação micromecânica; (B) Intercalação por Lítio e esfoliação; (C) deposição química em fase vapor; (D) esfoliação líquida com ultrassom.	11
Figura 2.6. Ilustração dos mecanismos de esfoliação via <i>ball milling</i> . (a) Mecanismo da força de cisalhamento. (b) Mecanismo da força de colisões ou impactos verticais (Fonte: Adaptado de [52]).....	13
Figura 2.7. Fluxograma ilustrando os procedimentos da técnica de esfoliação líquida.	16
Figura 2.8. Esfoliação líquida por ultrassom. a) geração de bolhas de cavitação por ultrassom. b) colapso das bolhas de cavitação fornecendo energia suficiente para romper as ligações de Van der Waals no material laminar DMTs (Fonte: Adaptado de [52]).	17
Figura 2.9. Influência do solvente utilizado no material durante o processo de sonificação (Fonte: Adaptado de [61]).....	19
Figura 2.10. a) Esquema ilustrando o funcionamento da técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis. b) Espectro característico do MoS ₂ em NMP por UV-Vis.	20
Figura 2.11. Modelo ilustrativo do espalhamento Raman.....	22
Figura 2.12. Modelo de microscópio de força atômica com varredura por sonda. (Fonte: Adaptado de [69]).....	24
Figura 2.13. MEV: a) Ilustração dos principais componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura. b) volume de interação (Fonte: Adaptado de [71]).	25

Figura 2.14. DRX. a) ilustração dos principais componentes de um difratômetro de Raios X na configuração $\theta/2\theta$. b) Princípio físico envolvido no DRX.	26
Figura 2.15. Esquema representativo com principais elementos do XPS.	28
Figura 2.16. Esquema ilustrando o espectro de NEXAFS molécula diatômica e as transições eletrônicas que acontecem durante o processo de absorção dos Raios X.	29
Figura 2.17. Esquema demonstrando os diferentes processos de decaimento de elétrons Auger devido a uma excitação eletrônica de um nível de energia de caroço para um estado desocupado.	31
Figura 4.18. a) e b) Ilustração do moinho planetário; c) copo e bolas de Ágata.	34
Figura 4.19. Ilustração dos equipamentos utilizados para os processos de a) centrifugação e b) ultrassom (banho).	37
Figura 4.20. Reator e forno utilizado durante o tratamento hidrotermal para a obtenção dos nanocompósitos.	39
Figura 5.21. Resultados obtidos por DRX para as amostras de MoS ₂ (A, B e C) e WS ₂ (D, E e F). As imagens (A) e (D) representam o difratograma completo. (B) e (E) ilustram uma ampliação da faixa angular onde se encontra o pico (002). (C) e (F) representam uma ampliação dos demais picos.	45
Figura 5.22. Resultados obtidos com AFM para a amostra de MoS ₂ – 1h. Os quadros à direita especificam a os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.	47
Figura 5.23. Resultados obtidos com AFM para a amostra de MoS ₂ – 2h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.	47
Figura 5.24. Resultados obtidos com AFM para a amostra de MoS ₂ – 4h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.	48
Figura 5.25. Resultados obtidos com AFM para a amostra de WS ₂ – 1h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.	49
Figura 5.26. Resultados obtidos com AFM para a amostra de WS ₂ – 2h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.	49

Figura 5.27. Resultados obtidos com AFM para a amostra de WS ₂ – 4h. Os quadros à direita especificam a os perfis de altura utilizados para determinar espessura das folhas enumerados.....	50
Figura 5.28. Resultados obtidos por UV-Vis das amostras MoS ₂ [(A), (B) e (C)] e WS ₂ [(D), (E) e (F)]. As Figuras (A) e (D) representam o espectro completo obtido. (B) e (E) apresentam os picos característicos das amostras esfoliadas. (C) e (F) apresentam um zoom dos picos A utilizados para o cálculo de áreas.	51
Figura 5.29. Imagens de MEV do nanocompósito MoS ₂ /grafeno, para diferentes ampliações: (a) 3000x, (b) 10000x, (c) 20000x e (d) 40000x.	54
Figura 5.30. Espectros EDS do nanocompósito MoS ₂ /grafeno coletados em diferentes regiões da amostra.	55
Figura 5.31. Mapa EDS C K _{α1_2} e Mo L _{α1} do nanocompósito MoS ₂ /grafeno.	56
Figura 5.32. Imagem obtida utilizando a caracterização por espectroscopia Raman.....	57
Figura 5.33. Esquema demonstrativo dos modos vibracionais das bandas características dos a) materiais do tipo grafite e b) MoS ₂	57
Figura 5.34. Espectro <i>survey</i> XPS do nanocompósito MoS ₂ /Gr/P3HT medido usando energia do fóton incidente de 2500 eV. b) zoom da região marcada no quadro vermelho na Figura (a).	59
Figura 5.35. Espectros XPS de S 2p para a amostra de referência do polímero P3HT depositada sobre Si/SiO ₂ e o nanocompósito MoS ₂ /Gr/P3HT.	60
Figura 5.36. Espectro NEXAFS comparativo obtido com as amostras MoS ₂ (linha preta), P3HT (linha azul) e MoS ₂ /Gr/P3HT (linha vermelha). A imagem (A) representa o espectro completo das amostras e (B) uma ampliação dos picos representando as transições eletrônicas.....	61
Figura 5.37. Espectros de RAS S-KLL coletados as energias de fóton que correspondem as transições: (a) S1s-S3p _{x,y} , (b) S1s-S3p _z , (c) S1s-π* (C=C) e (d) S1s-σ* (S-C), para o polímero semiconductor (P3HT) e para o nanocompósito (MoS ₂ /Gr/P3HT).	63
Figura 5.38. Dependência da energia cinética dos decaimentos Auger com a energia do fóton incidente.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Carácter eletrônico para diferentes combinações DMTs (adaptado de [13])	5
Tabela 4.2. Materiais e relativos tempos de moagem.....	34
Tabela 4.3. Peso das amostras e volume de NMP utilizado, satisfazendo a relação proposta.	36
Tabela 4.4. Informações sobre o preparo do nanocompósito.	38
Tabela 5.5. Concentrações e eficiência de esfoliação para as dispersões de MoS ₂ e WS ₂ em IPA.....	52
Tabela 5.6. Porcentagem atômica (At%) superficial do nanocompósito MoS ₂ /Gr/P3HT. As energias de ligação (BE), intensidades integrais (I) dos principais picos de cada elemento com seus respectivos valores de fator de sensibilidade (R.F.S.) também são apresentados.	59
Tabela 5.7. Tempos de transferência de carga em femtosegundo obtidos a partir da equação 5.5 para P3HT e MoS ₂ /Gr/P3HT estimados usando o método de core-hole clock.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviaturas

DMTs	Dicalcogenetos de Metais de Transição (do inglês, <i>Transition Metals Dicalcogenides</i>)
DRX	Difração de Raios X
AFM	Microscopia de força atômica (do inglês, <i>Atomic Force Microscopy</i>)
NEXAFS	Espectroscopia de absorção de Raio-X (do inglês, <i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (do inglês, <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
ESCA	Espectroscopia de fotoelétrons (do inglês, <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>)
0D	Zero-dimensional
1D	Unidimensional (ou uma dimensão)
2D	Bidimensional (ou duas dimensões)
3D	Tridimensional (ou três dimensões)
CVD	Deposição química em fase vapor (do inglês, <i>Chemical Vapour Deposition</i>)
UV-Vis	Espectroscopia de varredura do Ultravioleta-Visível
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
XAS	Espectroscopia de absorção de Raios X (do inglês, <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
RAS	Espectroscopia Auger Ressonante (do inglês, <i>Resonant Auger Spectroscopy</i>)

EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X
FET	Transistores de efeito campo (do inglês, <i>Field Effect Transistor</i>)
MM	Moagem mecânica
MAE	Moagens de alta energia
EI	Energia de ionização
DMF	Dimethylformamide
IPA	Álcool Isopropílico
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
SXS	Espectrometria de Raios X moles (do inglês, <i>Soft X-ray Spectrometer</i>)
TEY	Rendimento total de elétrons (do inglês, <i>Total Electron Yield</i>)
At%	Porcentagem atômica superficial
BE	Energia de ligação (do inglês, <i>Binding Energy</i>)
I	Intensidade integral
R.F.S.	Sensibilidade
PES	Poliétersulfona Hidrofílica Porosidade
ICDD	Centro Internacional para Dados de Difração (do inglês, <i>International Centre for Diffraction Data</i>)

Fórmulas Químicas

MoS ₂	Dissulfeto de Molibdênio
WS ₂	Dissulfeto de Tungstênio

NMP	N-metil-2-pirrolidona
H ₂ O	Água
H ₂	Gás hidrogênio
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₂ H ₆ O	Acetona
(C ₁₀ H ₁₄ S) _n	Poly(3-hexylthiophene)
GaAs	Arsenieto de gálio
(CH) _n	Poliacetileno
AgNO ₃	Nitrato de prata
N ₂	Gás nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
SiO ₂	Óxido de silício

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS (2D) DO TIPO DMTS E O GRAFENO	3
2.1.1 Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2).....	6
2.1.2 Dissulfeto de Tungstênio (WS_2)	7
2.2. POLÍMEROS SEMICONDUTORES.....	7
2.2.1. Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT).....	8
2.3. HETEROESTRUTURAS	8
2.3.1. Nanocompósitos DMTs/grafeno.....	9
2.3.2. Heteroestruturas híbridas orgânicas/inorgânicas.....	9
2.4. MÉTODOS DE ESFOLIAÇÃO DE DMTS	10
2.4.1. Microesfoliação mecânica.....	11
2.4.2. Intercalação iônica e esfoliação.....	12
2.4.3. Deposição química em fase vapor (CVD).....	12
2.4.4. Esfoliação por fresagem mecânica (<i>ball milling</i>).....	12
2.4.5. Esfoliação líquida.....	15
2.5. TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO.....	19
2.5.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	20
2.5.2. Espectroscopia Raman.....	21
2.5.3. Microscopia de força atômica (AFM)	23
2.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS).....	24
2.5.5. Difração de Raios X (DRX)	25
2.5.6. Espectroscopia de fotoelétrons de Raios X (XPS/ESCA)	27
2.5.7. Espectroscopia de absorção de Raios X (XAS).....	28
2.5.8. Espectroscopia Auger ressonante	30
3. OBJETIVOS.....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL	33

4.1. MATERIAIS E SOLVENTES UTILIZADOS	33
4.2. ESFOLIAÇÃO DO MOS ₂ , WS ₂ E GRAFITE	33
4.2.1. Esfoliação mecânica por <i>ball milling</i> em meio seco.....	33
4.2.2. Esfoliação líquida em banho de ultrassom	35
4.2.3. Esfoliação do grafite para a obtenção de grafeno.	37
4.2.4. Intercâmbio de solvente e secagem.	37
4.3. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	38
4.3.1. Tratamento hidrotermal	38
4.3.2. Preparação das heteroestrutura 2D/2D	39
4.4. FILMES FINOS DO MATERIAL ESFOLIADO.	40
4.5. CARACTERIZAÇÃO	40
4.5.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis	41
4.5.2. Espectroscopia Raman.....	41
4.5.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	41
4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.5.5. Difração de Raios X (DRX)	42
4.5.6. Espectroscopia de Fotoelétron de Raios X (XPS)	42
4.5.7. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	43
4.5.8. Espectroscopia Auger Ressonante.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1. ESFOLIAÇÃO MOS ₂ E WS ₂	44
5.1.1. Difração de Raios X (DRX)	44
5.1.2. AFM	46
5.1.3. Espectroscopia de absorção UV-Vis	50
5.2. NANOCOMPÓSITOS	53
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS)	53
5.3. NANOCOMPÓSITO + POLÍMERO P3HT.....	56
5.3.1. Espectroscopia Raman.....	56
5.3.2. Espectroscopia de Fotoelétron de Raios X.....	58
5.3.3. NEXAFS e RAS.	60
5.3.3.1. NEXAFS.....	60
5.3.3.2. RAS.....	62

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	67
6.1. CONCLUSÕES.....	67
6.2. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante evolução na ciência e tecnologia de materiais. Uma proposta interessante de desenvolvimento de novos materiais é a formação de heteroestruturas de materiais nanoestruturados. Estas heteroestruturas apresentam um grande potencial de aplicação em diferentes áreas de conhecimento, tais como a física, a química, a engenharia e a biologia.

Em 2004, pela primeira vez, obteve-se sucesso no isolamento de uma única camada de átomos de carbono, chamada grafeno, sendo este o primeiro cristal atômico verdadeiramente bidimensional [1]. Desde a descoberta, uma nova área de pesquisa, voltada para o estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas de materiais bidimensionais (2D), foi criada devido ao alto potencial de aplicação destes materiais chamados nanoestruturados. O grafeno despertou o interesse pela exploração de outros materiais com o mesmo formato. Como este apresenta propriedades de semimetais, logo, nanocamadas 2D de semicondutores e isolantes, com propriedades estruturais semelhantes, também poderiam ser utilizados para o desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos [2].

Recentemente, materiais do tipo Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs), como o MoS_2 e o WS_2 , foram reconhecidos como materiais semicondutores 2D. Apresentam propriedades elétricas, ópticas e mecânicas exclusivas. As chamadas nanoestruturas bidimensionais possuem espessura de um átomo (ou molécula), ou seja, na escala atômica, e tem mostrado propriedades peculiares e fascinantes, as quais não são identificadas quando estes materiais encontram-se em sua forma de *bulk* (3D) [2]. Nos últimos anos a formação de heteroestruturas 2D/2D de materiais DMTs tem sido amplamente explorada para desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos.

A esfoliação destes materiais pode se dar por diferentes métodos, porém, uma opção de processamento que apresente baixo custo e ofereça um método eficiente com possibilidade de produção em larga escala seria o ideal a se buscar no momento. A motivação desta dissertação foi explorar, entender e melhorar a síntese para obtenção de nanomateriais 2D do tipo DMTs, com possível produção em larga

escala, para que as aplicações destes possam ser realizadas. Ainda, foi fabricada e caracterizada uma heteroestrutura híbrida 2D/2D à partir da combinação de material 2D DMTs, grafeno e polímero orgânico semiconductor, a qual poderia ser explorada no desenho de novos dispositivos optoeletrônicos visto os resultados obtidos com as técnicas de caracterização aplicadas.

Essa dissertação está dividida da seguinte forma:

No capítulo 2 será abordado uma revisão bibliográfica sobre estrutura, propriedades e sínteses de materiais 2D DMTs e nanocompósitos 2D/2D assim como os fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas na dissertação.

No capítulo 3 apresenta-se os objetivos que foram propostos para o presente trabalho. Este, encontra-se dividido em objetivo geral e objetivos específicos.

No capítulo 4 apresenta-se a metodologia que foi desenvolvida para a obtenção do material 2D DMTs e dos nanocompósitos 2D/2D e as condições das caracterizações realizadas.

No capítulo 5 aborda-se os resultados e discussão. Este, encontra-se dividido em duas partes. A primeira refere-se aos resultados das caracterizações e validação da metodologia proposta para a obtenção de material 2D DMTs. Na segunda parte têm-se os resultados referente a análise do nanocompósito e da heteroestruturas híbrida contruída com o polímero semiconductor.

No capítulo 6 encontram-se as principais conclusões da presente dissertação, assim como as perspectivas futuras do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais bidimensionais (2D) do tipo DMTs e o grafeno

Após o isolamento do grafeno, a partir da esfoliação mecânica do grafite, materiais bidimensionais (2D) chamaram a atenção de boa parte da comunidade científica, devido ao grande potencial destes em diferentes tipos de aplicações [2]. O grafeno é constituído por uma monocamada pura de átomos de carbonos, ligados covalentemente por meio de uma hibridização sp^2 com uma estrutura hexagonal e espessura de um átomo. Devido ao confinamento quântico, o grafeno possui propriedades mecânicas, óticas e elétricas excepcionais que o distingue de outros tipos de materiais [3]. Entretanto, o grafeno é um material de *band gap* zero [1], limitando seu uso direto em aplicações que necessitem de materiais semicondutores, como é o caso dos dispositivos optoeletrônicos (células solares, diodos emissores de luz, entre outros). Recentemente, materiais 2D do tipo Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs) tem surgido como uma alternativa, junto ao grafeno, para aplicações no campo de nanodispositivos semicondutores [4].

Os materiais DMTs são representados pela fórmula química MX_2 , onde, M representa um metal de transição compreendido no grupo IV, V ou VI da série de metais da tabela periódica e X é um elemento da família dos calcogênios (como S, Se e Te). A Figura 2.1 resume as diferentes combinações de metais de transição e calcogênios possíveis para formar a família dos DMTs.

A estrutura da família dos DMTs é composta por uma camada, com uma estrutura do tipo X-M-X (Figura 2.2), onde as ligações entre o metal e o calcogênio (M-X) são covalentes. Entretanto as interações entre as camadas triplas se dão por ligações do tipo Van der Waals (ligação intermolecular mais fraca). Estas ligações fracas entre camadas possibilita a esfoliação destes materiais para sua forma 2D [5].

MX₂

● Metal de transição
● Calcogênio

1 H hidrogênio (1,0078 - 1,0082)																	2 He hélio 4,0026
3 Li lítio (6,938 - 6,997)	4 Be berílio 9,0122											13 B boro (10,806 - 10,821)	14 C carbono (12,009 - 12,012)	15 N nitrogênio (14,006 - 14,008)	16 O oxigênio (15,999 - 16,000)	17 F flúor 18,998	18 Ne neônio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio (24,304 - 24,307)											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício (28,084 - 28,086)	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,059 - 32,07	17 Cl cloro (35,446 - 35,457)	18 Ar argônio 39,948
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,887	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo (79,901 - 79,907)	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rútenio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71 Lanthanides	72 Hf hafnio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,85	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23(3)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talio [204,38 - 204,39]	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At ástato [210]	86 Rn radônio [222]
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103 Actinides	104 Rf rutherfordio [261]	105 Db dúbnio [262]	106 Sg seabórgio [263]	107 Bh bóhrio [264]	108 Hs hássio [265]	109 Mt meitnério [266]	110 Ds darmstádio [267]	111 Rg roentgênio [268]	112 Cn copernício [269]	113 Nh nihônio [270]	114 Fl fleróvio [271]	115 Mc moscóvio [272]	116 Lv livermório [273]	117 Ts tenessio [274]	118 Og oganessônio [274]
57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97			
89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einstênio [252]	100 Fm fêrmio [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr laurécio [262]			

Figura 2.1. Possíveis combinações para DMTs. Os elementos dentro do quadro vermelho representam a família dos calcogênios. Os elementos dentro dos quadros azuis representam os possíveis membros da família dos metais de transição.

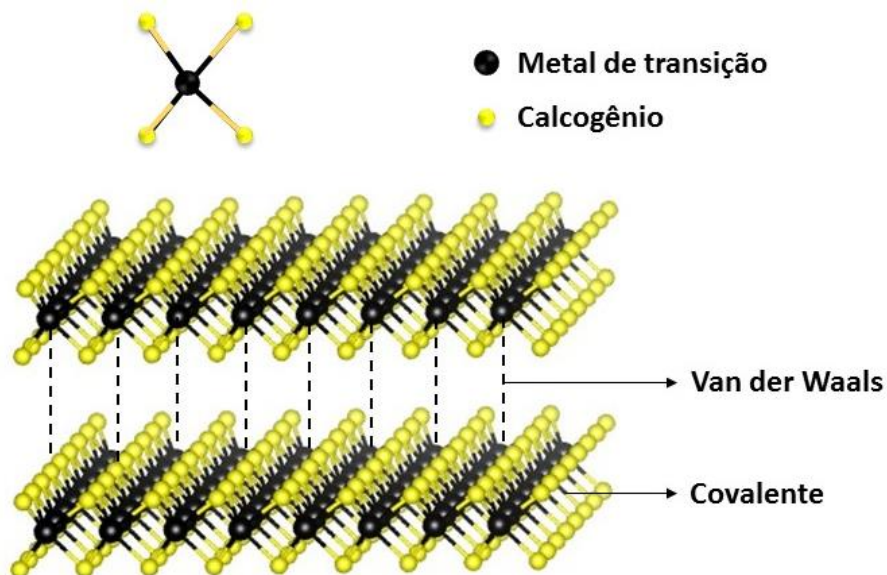


Figura 2.2. Tipos de ligações nos DMTs. Covalente para intracamada e Van der Waals na intercadas.

Os materiais DMTs podem apresentar características de metais [6], semimetais [7], semicondutores [8–10] e de supercondutores [11] dependendo da

natureza dos elementos que forem combinados e do estado de oxidação do metal de transição. As diversas propriedades eletrônicas apresentadas pelos DMTs surgiram com o preenchimento de não-ligação (espaço vazio) da banda d para espécies do grupo IV ao grupo X [12]. As propriedades metálicas aparecem quando os orbitais estão parcialmente ocupados, enquanto que as de semicondutores quando eles estão totalmente ocupados [12]. O átomo de calcogênio tem menor influência que o átomo de metal. Isto é observado quando a banda d é ampliada, diminuindo o *band gap*, e assim, aumentando o número atômico do calcogênio [12, 13]. Na Tabela 2.1, tem-se resumidamente o caráter eletrônico apresentado por diferentes DMTs. De acordo com cálculos teóricos e resultados experimentais, a estrutura eletrônica dos DMTs também depende da sua dimensionalidade, por exemplo, eles podem passar de um semicondutor de *band gap* indireto na forma *bulk* (não esfoliada), para um semicondutor de *band gap* direto na sua forma 2D [12,13].

Tabela 2.1. Carácter eletrônico para diferentes combinações DMTs (adaptado de [13])

Grupo	Metais de transição	Calcogênios	Propriedades
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Semicondutores
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Metálico ou semimetais de banda estreita
6	Mo, W	S, Se, Te	Enxofre e Selênio são semicondutores. Telúrio é semimetal
7	Tc, Re	S, Se, Te	Semicondutores com pequenos <i>gap</i>
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Enxofre e Selênio são semicondutores. Telúrio é metálico. PdTe ₂ é supercondutor.

A estrutura destes materiais pode variar e geralmente são encontrados nas fases 1T (trigonal), 2H (hexagonal) e/ou 3R (romboédrico), onde os numerais apresentam o número de ligações X-M-X presentes na célula unitária (Figura 2.3). Conforme as fases de um mesmo material têm-se diferenças em suas propriedades, como por exemplo, 1T-MoS₂ e 2H-MoS₂, onde, apresenta-se um caráter metálico e

um semicondutor, respectivamente [8]. Essa mudança, pode se dar no momento da obtenção (síntese) da amostra ou após a síntese por meio de algum processo físico ou químico na amostra [14,15].

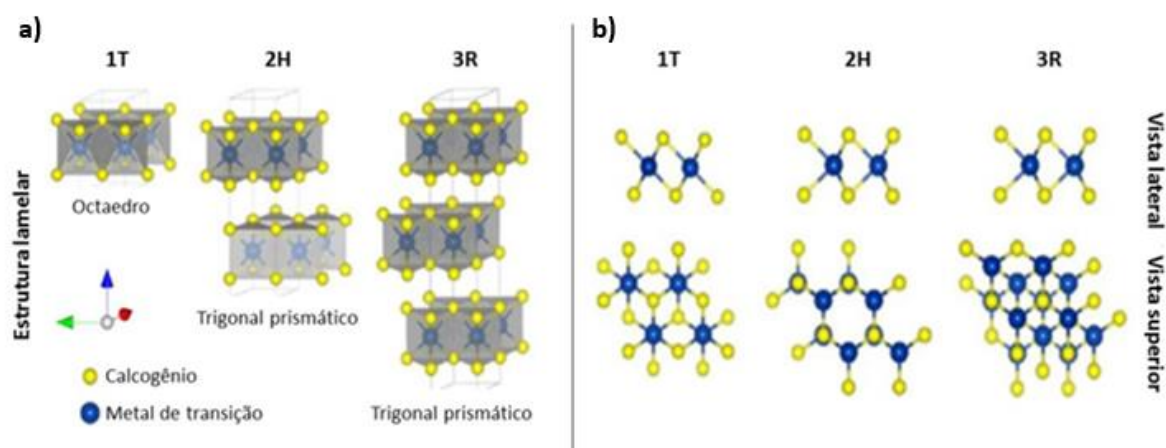


Figura 2.3. Estrutura dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs): (a) representação gráfica de camadas DMTs. (b) Ilustrações das estruturas DMTs. (Fonte: Adaptado de [16]).

2.1.1 Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2)

Destaca-se na família dos DMTs aquele composto pelo metal de transição molibdênio (Mo) e o calcogênio enxofre (S), MoS_2 , onde dois planos de átomos de enxofre são intermediados por um plano de átomos de molibdênio. O MoS_2 na sua forma *bulk* apresenta *gap* indireto (banda de condução e banda de valência não estão no mesmo valor de k da primeira zona de Brillouin) aproximado de 1,29 eV entretanto na sua forma bidimensional (monocamada, cuja espessura é de 0,65 nm) possui um *gap* direto (banda de condução e banda de valência estão no mesmo valor de k da primeira zona de Brillouin) com valor aproximado de $\sim 1,8$ eV [17–19]. Uma única camada de MoS_2 é um semicondutor capaz de absorver na parte visível e no infravermelho próximo do espectro eletromagnético sendo possível, assim, sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos (fotodetectores, sensores e células solares entre outros) [20,21].

Nanoestruturas de monocamada de MoS_2 podem absorver entre 5 e 10% de toda a luz incidente dentro de 1 nm de espessura, superando em mais de uma ordem

de grandeza os semicondutores de GaAs e Si [22]. Outra propriedade importante da monocamada de MoS₂ é a sua alta mobilidade de portadores de cargas (elétrons e lacunas) apresentando valores em torno de 200 cm²/Vs e possibilitando seu uso em transistores de efeito de campo (FET) [23–28]. Além disto, o MoS₂ apresenta ainda como uma de suas propriedades excelente estabilidade química, sendo estável em solventes orgânicos, ácidos ou alcalinos [29].

2.1.2 Dissulfeto de Tungstênio (WS₂)

O Dissulfeto de Tungstênio (WS₂) é outro membro da família dos DMTs que vem se destacando na comunidade científica por apresentar ótimo desempenho em aplicações como semicondutor e catalisador, além de aplicações na indústria aeroespacial, automotiva, têxtil e alimentícia [30].

Sua estrutura cristalina similar ao MoS₂ é constituída por um empilhamento de unidades bidimensionais chamadas de lamelas. Nas lamelas as ligações são covalentes e entre estas as forças são do tipo Van der Waals, ou seja, interações fracas. Para WS₂ em monocamada, o valor de *band gap* é de aproximadamente 2,03 eV, enquanto que, em seu formato *bulk* o valor é de 1,32 eV [31]. Além disso, estudos recentes sobre este DMTs de camada única nos fornecem uma estimativa da mobilidade de portadores de carga para o WS₂ de 44 cm²/Vs à temperatura ambiente [32].

2.2. Polímeros semicondutores

Os polímeros são definidos como moléculas, ou macromoléculas, que possuem estruturas longas provenientes de um processo químico de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas (monômeros). No processo de polimerização, novas moléculas são criadas a partir da reação entre grupos funcionais de monômeros. É um processo aleatório e origina uma mistura de moléculas com diferentes massas moleculares, as maiores (macromoléculas) e menores (oligômeros). A maioria dos polímeros, são constituídos por elementos orgânicos, como carbono e hidrogênio.

Porém, algumas vezes, ligados a estes, podem também aparecer oxigênio, nitrogênio e halogênios.

Químicos e físicos assumiam os polímeros como sendo materiais isolantes. Logo, suas aplicações limitavam-se à de um isolante seguro para se revestir condutores metálicos. Porém, com a descoberta de condutividade elétrica no poliacetileno, $(CH)_n$, iniciou-se uma nova geração de polímeros [33]. Atualmente, dentre os polímeros orgânicos, há uma atenção maior dada aos polímeros de compostos orgânicos conjugados, pois estes apresentam propriedades elétricas, ópticas, estruturais e mecânicas de grande interesse.

2.2.1. Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT)

O P3HT (Figura 2.4) é um dos polímeros semicondutores mais utilizados na produção de células solares. Considera-se este como um eficiente transportador de buracos, por apresentar uma grande mobilidade de cargas positivas [34–36]. Porém, para isto, o polímero precisa apresentar elevado grau de pureza e regioregularidade.

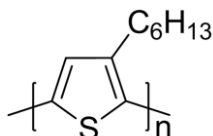


Figura 2.4. Estrutura química do P3HT. (Fonte: [37]).

Dentre os diversos polímeros semicondutores disponíveis para aplicação em eletrônica, o P3HT é um dos mais utilizados, pois, apresenta alto grau de cristalinidade, espectro de absorção na região do vermelho, boa mobilidade de buracos e energia de banda proibida (*band gap energy*) favorável à transferência de cargas [38].

2.3. Heteroestruturas

Uma heteroestruturas consiste na junção de diferentes materiais sobrepostos para se formar uma estrutura.

2.3.1. Nanocompósitos DMTs/grafeno

Materiais 2D-DMTs apresentam, como já foi descrito anteriormente, um conjunto de propriedades que fazem deles excelentes candidatos em vários campos: como dispositivos eletrônicos de conversão e de armazenamento de energia e sensores [39–44]. Entretanto, as principais desvantagens deste tipo de materiais são o fenômeno de re-empilhamento e sua baixa condutividade elétrica, o que conseqüentemente leva a uma alta resistência de contato, limitando seu desempenho em diferentes aplicações. Uma alternativa para solucionar estes problemas é a síntese de nanocompósitos de materiais 2D-DMTs com grafeno. A utilização do grafeno nestes nanocompósitos tem como uma das principais vantagens sua alta condutividade e mobilidade de carga, assim como sua transparência e flexibilidade mecânica. A combinação desses materiais melhora as propriedades físico-químicas e eletrônicas tornando-os atrativo para diversas aplicações.

Existem diferentes metodologias para a obtenção destes nanocompósitos com características específicas, tais como morfologia, espessura, área superficial e transparência, consistente com aplicações específicas. Dentro do vasto conjunto de metodologias de fabricação destes nanocompósitos, destaca-se a síntese hidrotermal [45], que tem como vantagens fácil processo, rápida síntese, baixo custo e produção em larga escala.

A síntese hidrotermal consiste em misturar precursores de metais de transição, tal como sais metálicos, e precursores de calcogênios para a obtenção dos DMTs. Estes são dissolvidos em solvente orgânico ou solução aquosa e misturados com grafeno, para posteriormente colocá-los em uma autoclave à diferentes temperaturas (160 à 180° C), pressão e tempo de reação (12-48 h), obtendo-se como resultado nanocompósitos com diferentes microestruturas e morfologias.

2.3.2. Heteroestruturas híbridas orgânicas/inorgânicas

Nos últimos anos, heteroestruturas híbridas orgânicas/inorgânicas de materiais bidimensionais e polímeros semicondutores tem emergido como material com potencial aplicação nas áreas de fotônica e optoeletrônica. Nestas

heteroestruturas são combinados os efeitos de confinamento quântico do material 2D com a alta absorbância, flexibilidade mecânica e versatilidade química dos polímeros semicondutores [46].

Uma informação relevante para desenvolver dispositivos optoeletrônicos baseados em heteroestruturas híbridas é sua estrutura eletrônica, principalmente a dinâmica de transferência de carga nesse sistema. No presente trabalho desenvolvemos uma heteroestrutura híbrida a partir de nanocompósitos de materiais bidimensionais e o polímero semicondutor P3HT.

2.4. Métodos de esfoliação de DMTs

Há diferentes métodos de obtenção de materiais 2D do tipo DMTs, cada um com suas vantagens e desvantagens. A escolha de um ou outro método de esfoliação depende da aplicação final do material. Os métodos mais utilizados são: esfoliação micromecânica, intercalação e esfoliação, deposição química em fase vapor (CVD) e esfoliação líquida. A esquematização das principais técnicas de esfoliação utilizadas para a obtenção de materiais bidimensionais está disposta na Figura 2.5.

A seguir, serão apresentadas de uma forma breve as principais características dos métodos de esfoliação mencionados anteriormente. Neste estudo, o método de esfoliação utilizado para a obtenção de material bidimensional foi uma combinação de esfoliação por fresagem mecânica, usando moinho de bolas (*ball milling*), e esfoliação líquida com ultrassom. Esses dois métodos estão descritos de forma mais detalhada nesta dissertação.

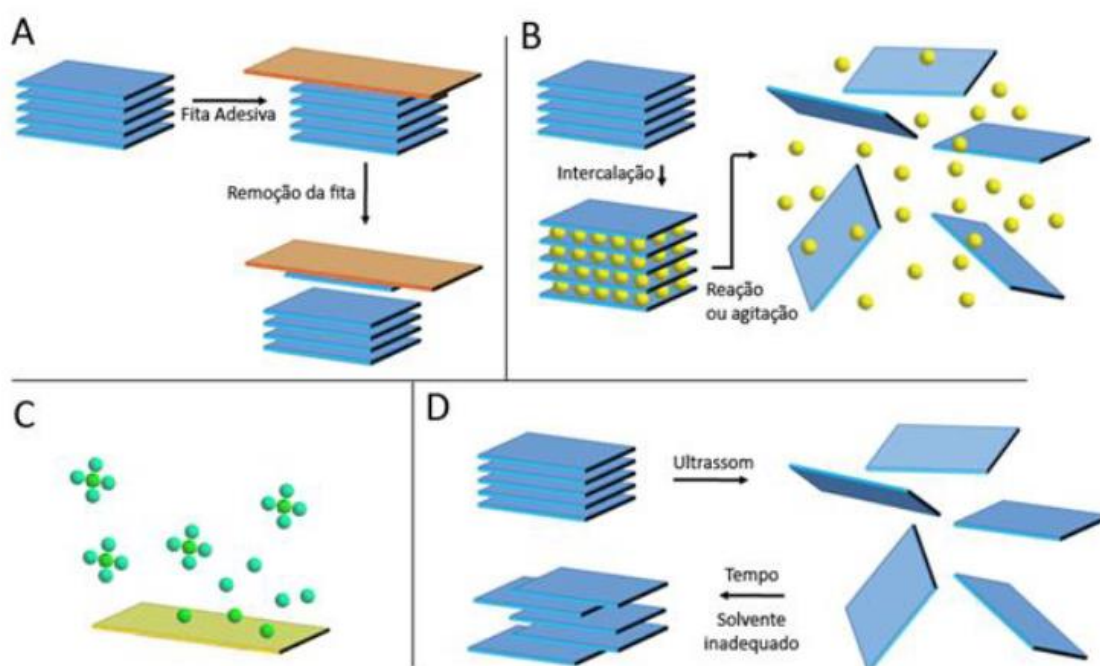


Figura 2.5. Técnicas para obtenção de materiais 2D. (A) esfoliação micromecânica; (B) Intercalação por Lítio e esfoliação; (C) deposição química em fase vapor; (D) esfoliação líquida com ultrassom.

2.4.1. Microesfoliação mecânica

Utilizada por Novoselov [1], em seu experimento para o isolamento do grafeno, a esfoliação micromecânica consiste na utilização de uma fita adesiva, para a remoção de camadas do material. Este método consiste na deposição da parte do cristal de DMTs em um pedaço de fita adesiva, de forma que o plano do cristal fique paralelo ao plano da fita. Então, o lado oposto da fita é colocado no topo do cristal de modo que se tenha um sanduiche fita/cristal/fita [47]. Em seguida, os dois pedaços da fita são separados, porém, o tamanho do material DMTs obtido através deste método possui um formato irregular, com aproximadamente dezenas de micrômetros, além de que, devido à natureza desta técnica, a produção de material bidimensional em escala industrial é inviável, limitando a aplicação real em dispositivos [2].

2.4.2. Intercalação iônica e esfoliação

Outro método é a intercalação de espécies iônicas entre as camadas com esfoliação em líquido (Figura 2.5 B). Neste método, são introduzidas espécies iônicas como Lítio (Li) ou Sódio (Na) entre as camadas do material a ser esfoliado. A intercalação ocorre em largos períodos de tempo sobre aquecimento. Em 1986 trabalhos reportaram a obtenção de monocamadas de MoS₂ ao intercalarem com lítio pela adição de n-butil-lítio seguida de reação com água [48]. Porém esta técnica tem como desvantagem a periculosidade, ou seja, a obtenção de material utilizando o Li é perigosa devido ao seu alto nível de inflamabilidade, sendo necessárias atmosferas controladas.

Outra desvantagem desse método consiste na perda de algumas propriedades semicondutoras do MoS₂ devido às mudanças estruturais que ocorrem durante a intercalação do Lítio. Isso acontece porque a fase metálica que emerge a partir da intercalação do Lítio domina as propriedades do material esfoliado. Para retornar à fase semicondutora, um tratamento térmico lento à alta temperatura (300 °C) deve ser feito.

2.4.3. Deposição química em fase vapor (CVD)

Há também, a produção de camadas atômicas de DMTs com o método de deposição química em fase vapor (Figura 2.5 C). O método consiste na utilização de precursores na fase gasosa que, sobre aquecimento, reagem e se depositam em um substrato dentro do forno [49]. A principal vantagem do CVD é a sua capacidade de fabricar monocamadas de grandes áreas e a possibilidade de controlar os parâmetros durante a síntese. Porém, esta técnica necessita de temperaturas elevadas e gases de alta pureza, o que o torna um método de alto custo.

2.4.4. Esfoliação por fresagem mecânica (*ball milling*)

A Moagem Mecânica (MM) é recorrente quando a amostra se dá em forma de pó e é de composição uniforme (metais puros ou intermetálicos). É utilizada ainda quando o pó pré-ligado é moído, tal que a homogeneização ocorre sem se fazer

necessária a transferência de material. Esta técnica é comumente utilizada quando se objetiva reduzir o tamanho das partículas (ou grãos) e aumentar a área de superfície.

Este processo pode ser considerado moagens de alta energia (MAE), o qual é caracterizado por apresentar baixo custo, alto rendimento e de simples operação, logo, tornando-se uma linha promissora no preparo de materiais. Ainda que apresente uma operação simples, este tipo de moagem é composto por variáveis ajustáveis, que são de fundamental importância para o resultado final [49, 50].

Também denominada como moagem de bolas, o *ball milling* é uma técnica utilizada a fim de gerar força de cisalhamento, comumente encontrada na indústria de produção de pó. São dois os agentes responsáveis pelos efeitos de esfoliação e fragmentação: força de cisalhamento (Figura 2.6a) e forças de colisões ou impactos verticais aplicados pelas bolas durante as ações de rolagem (Figura 2.6b).

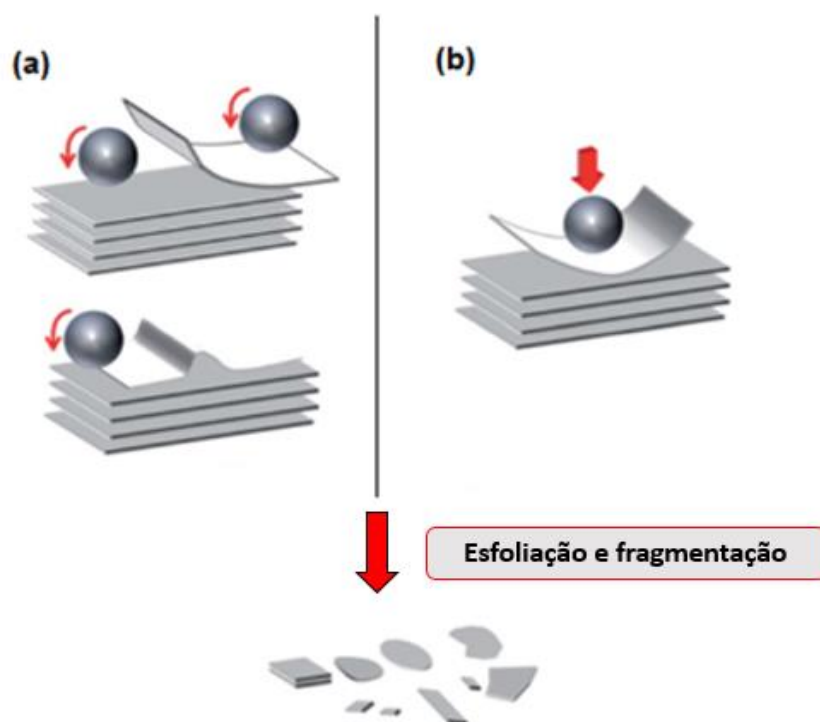


Figura 2.6. Ilustração dos mecanismos de esfoliação via *ball milling*. (a) Mecanismo da força de cisalhamento. (b) Mecanismo da força de colisões ou impactos verticais (Fonte: Adaptado de [52]).

As partículas maiores podem então se fragmentar em menores e, eventualmente, destruir a natureza cristalina das estruturas, formando-se fases amorfas ou não-equilibradas. Logo, para obter uma amostra de alta qualidade e de tamanho desejado, espera-se que este efeito seja minimizado [52] através da

alteração de parâmetros e tenso como resultando partículas cristalinas com pequenas espessuras e grandes áreas de superfície.

Dentre os parâmetros variáveis tem-se:

1) Recipiente e ferramentas de moagem: durante o processo de moagem, os impactos das esferas com as paredes do recipiente podem desalojar e incorporar material ao pó, o que acaba contaminando a amostra. Logo, o material de que são feitas as ferramentas (recipientes e esferas) do moinho de bolas, interfere resultando em diferentes produtos. O ideal é utilizar ferramentas que apresentem composição “próxima” à da amostra [51].

2) Velocidade de moagem: há uma relação direta: quanto maior a velocidade de rotação, mais rápido as esferas se movimentarão e maior será a energia dada à amostra. Há ainda uma velocidade crítica que, quando ultrapassada, as esferas ficarão “presas” nas paredes do recipiente, não causando impactos, logo, a transferência de energia não ocorre [51].

3) Tempo de moagem: é o parâmetro mais importante para a otimização do processo. Ao obter-se um estado estacionário intermediário entre mecanismos, a síntese estará completa. Para intervalos de tempo maiores que o necessário, pode haver contaminações e/ou surgimento de fases não desejadas [51]. Logo, se faz necessário a busca na literatura existente quanto à relação do comportamento estrutural com o tempo de moagem.

4) Razão esfera-pó: a relação entre a massa de esferas para a massa de pó (*BPR*, do inglês *Ball-to powder weight ratio*) possui relação significativa com o tempo de moagem. Ao aumentar o número de esferas, a relação também aumentará e o sistema dará mais energia à amostra (número maior de colisões) e com isso a fase desejada necessitará de um tempo menor para ser obtida, logo, tem-se menor contaminação. Recomenda-se uma razão esfera/pó baixa, como 6:1, para moinhos de baixa capacidade e uma mais alta, como 50:1 para moinhos de alta capacidade [51].

5) Porcentagem de volume ocupado: o volume máximo recomendado é de 50% do recipiente. Para valores maiores, o movimento das esferas é ineficiente, havendo baixa transferência de energia e maior tempo de moagem para a síntese [51]. Para valores menores, grande quantidade de energia será transferida para pouco material o que torna o processo inviável.

6) Atmosfera de moagem: em atmosfera controlada, a contaminação diminui significativamente [51].

Contudo, os parâmetros a serem utilizados devem ser estudados previamente, a fim de otimizar o preparo da síntese e obter o resultado desejado.

2.4.5. Esfoliação líquida

Após sua utilização no grafite com a finalidade de se obter grafeno [53], a esfoliação líquida foi tomada como uma eficiente alternativa para a obtenção de materiais bidimensionais em larga escala [54]. A técnica consiste na combinação de ultrassom e centrifugação. Este primeiro processo tem o intuito de romper as ligações entre as camadas do material DMT, identificadas como ligações de Van der Waals e conhecida por serem fracas. Desta forma, obtém-se mono ou poucas camadas (*few-layers*). O segundo processo tem o objetivo de separar o material que foi esfoliado do restante. Ao fim, obtém-se uma dispersão de mono ou de poucas camadas do material no solvente [55].

A Figura 2.7 apresenta um fluxograma dos processos envolvidos nesta técnica.

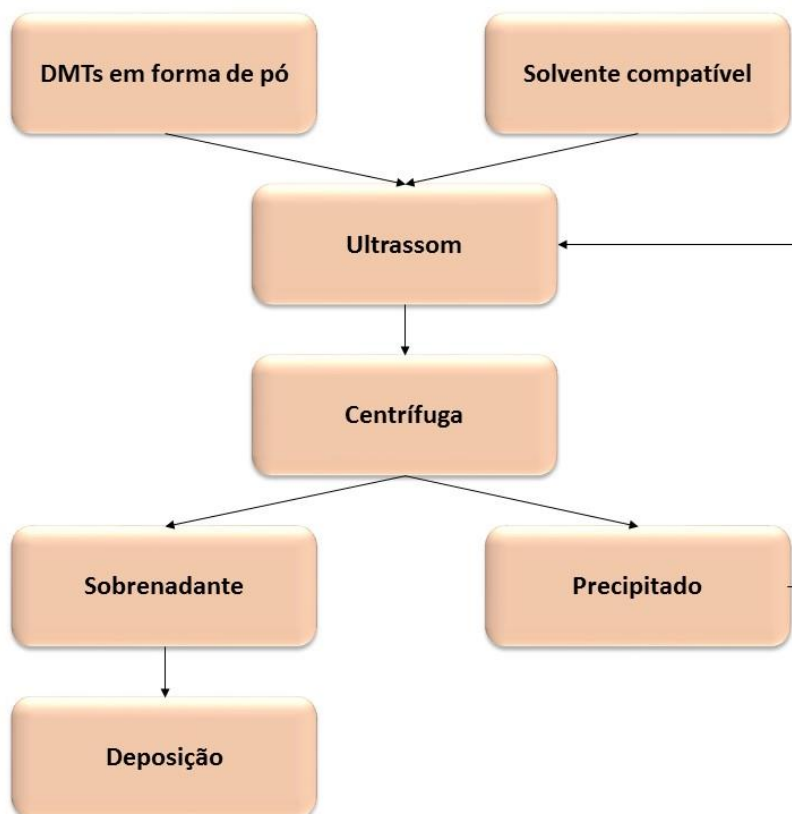


Figura 2.7. Fluxograma ilustrando os procedimentos da técnica de esfoliação líquida.

A esfoliação líquida é composta basicamente de 4 etapas, são estas:

Etapa 1) Mistura de material com o solvente: o material é misturado com uma certa quantidade de solvente em determinada proporção. Nesta etapa, os parâmetros que podem ser alterados são: a concentração de material (quanto maior a quantidade de material inicial, maior a quantidade de partículas esfoliadas) [56] e o solvente utilizado (deve propiciar uma esfoliação eficiente e ser capaz de manter a dispersão estável por longos períodos de tempo) [55].

Etapa 2) Aplicação de ultrassom: ondas ultrassônicas são geradas através de ponteira ou banho, as quais geram bolhas de cavitação que, ao colapsarem, fornecem energia suficiente para romper as ligações de Van der Waals [54], como ilustrado na Figura 2.8. Nesta etapa, os parâmetros que podem ser alterados são: o tipo de aplicação do ultrassom (ponteira: transmitindo energia diretamente para a amostra ou banho: transmitindo energia, de maneira mais homogênea, para o meio

e conseqüentemente para a amostra) [57]; o tempo de aplicação do ultrassom (quanto mais tempo o material é exposto ao ultrassom, mais esfoliado e conseqüentemente, mais concentrado) [58]; e potência do ultrassom [58].

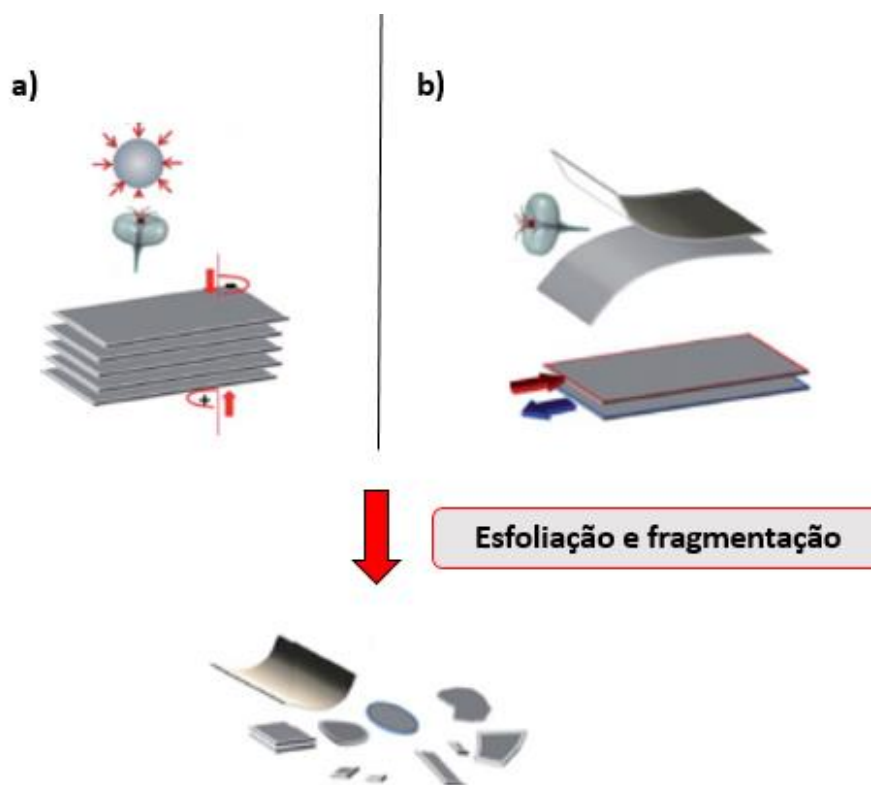


Figura 2.8. Esfoliação líquida por ultrassom. a) geração de bolhas de cavitação por ultrassom. b) colapso das bolhas de cavitação fornecendo energia suficiente para romper as ligações de Van der Waals no material laminar DMTs (Fonte: Adaptado de [52]).

Etapa 3) Centrifugação: com o processo de ultrassom, a amostra é composta por parte esfoliada dispersa no solvente e parte que ainda não foi eficientemente esfoliada. Nesta etapa, a centrifugação separa o material pouco ou não esfoliado (que se deslocará para o fundo do recipiente) do material esfoliado e de menor peso, que ficará no sobrenadante [47, 52, 53]. Os parâmetros que podem ser alterados nesta etapa são: a velocidade e o tempo de centrifugação.

Etapa 4) Separação e deposição: após a centrifugação, o material disperso no sobrenadante está composto por mono e poucas camadas (*few-layers*). Portanto, esta parte deve ser reservada, pipetando-se para outro recipiente, para posterior análise e

deposição. O restante da amostra que fica no recipiente pode ser então reciclado e reutilizado para subseqüentes esfoliações, otimizando o processo [57, 58].

O solvente a ser utilizado para a esfoliação líquida é uma das partes mais importantes para se obter uma esfoliação eficiente. Para a escolha do solvente, o fator mais importante é sua tensão superficial, a qual deve ser próxima a do material que se pretende esfoliar. A combinação do solvente e do material deve ser formulada possibilitando a esfoliação e obtenção de suspensões estáveis por longos períodos de tempos. A Figura 2.9 resume a influência do solvente escolhido na eficiência do processo de esfoliação líquida por ultrassom e a estabilidade do material esfoliado na dispersão. De acordo com os resultados de estudos feitos por Coleman e colaboradores [55] testando mais de 30 tipos de solventes, observa-se que para DMTs como MoS_2 e WS_2 o solvente ideal deveria ter uma tensão superficial próxima a 40 mJ/m^2 . Dentro do conjunto de solventes testados nesse estudo encontrou-se que o N-Metil-2 pirrolidona (NMP) é o solvente orgânico puro mais adequado para uma esfoliação eficiente e uma dispersão estável por amplos períodos de tempos. No presente trabalho utilizaremos o solvente orgânico NMP no processo de esfoliação proposto.

Como foi mencionada anteriormente, a esfoliação líquida mediante ponteiros ou por banho de ultrassom tem sido amplamente utilizada para produzir material DMTs. Entretanto, estas técnicas apresentam algumas desvantagens que devem ser levadas em conta. O uso de ponteiros com alta potência ultrassônica tende a criar defeitos na estrutura do material DMTs e a dispersão obtida não é muito homogênea, pois a ponteira atua em uma região específica da dispersão. Por outro lado, na esfoliação por banho ultrassom há a melhora da homogeneidade, mas são necessários grandes períodos de tempos de tratamento para obter uma eficiência considerável.

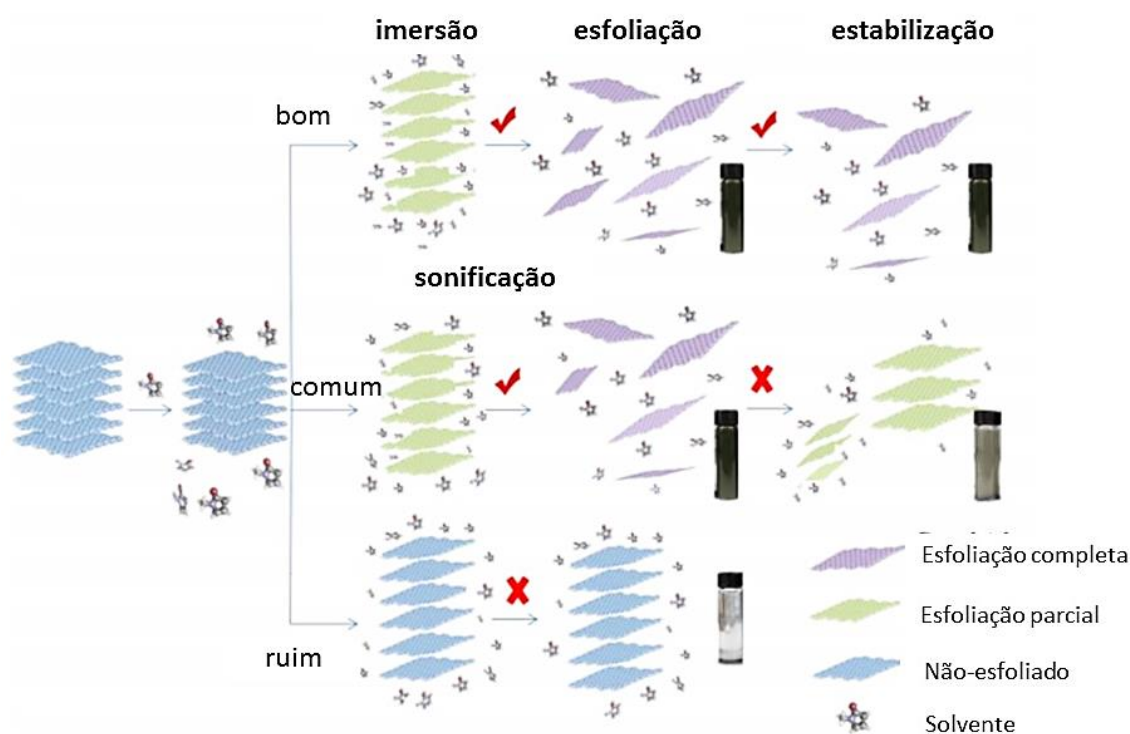


Figura 2.9. Influência do solvente utilizado no material durante o processo de sonificação (Fonte: Adaptado de [61]).

Considerando as vantagens e desvantagens de cada técnica mencionada, na presente dissertação é proposto um método de esfoliação de material DMTs combinando o método de fresagem mecânica (*ball milling*) e o método de esfoliação líquida por banho de ultrassom. A metodologia proposta visa reduzir os altos períodos de tempo necessários para se obter uma eficiência considerável na esfoliação líquida por banho de ultrassom e, ainda, reduzir seu custo, o que possibilita a obtenção de uma esfoliação em larga escala.

2.5. Técnicas de Caracterização

Nessa seção descreveremos as principais técnicas de caracterização utilizadas na presente dissertação.

2.5.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis

Utilizada a mais de 50 anos, a técnica denominada espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis) se tornou uma ferramenta importante para quantificar várias espécies moleculares orgânicas e inorgânicas [62]. Este fenômeno é fundamentado pelas medidas de absorção molecular em amostras estimuladas a sofrer transições eletrônicas que ocorrem devido à absorção da energia quantizada na região UV-Vis [62].

A técnica consiste na incidência de um feixe de luz branca sobre uma amostra, cuja parte será absorvida pela amostra. A radiação resultante (luz emergente) será detectada [62] (Figura 2.10a). Este fenômeno é descrito pela lei de Lambert-Beer, onde, a partir desta relação é possível conhecer a concentração de material disperso na amostra.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad 2.1$$

Onde A_{λ} representa a absorção (que depende do comprimento de onda da luz incidente), ε_{λ} é o coeficiente de absorção ótica, c a concentração e l a espessura que o feixe percorre no material analisado.

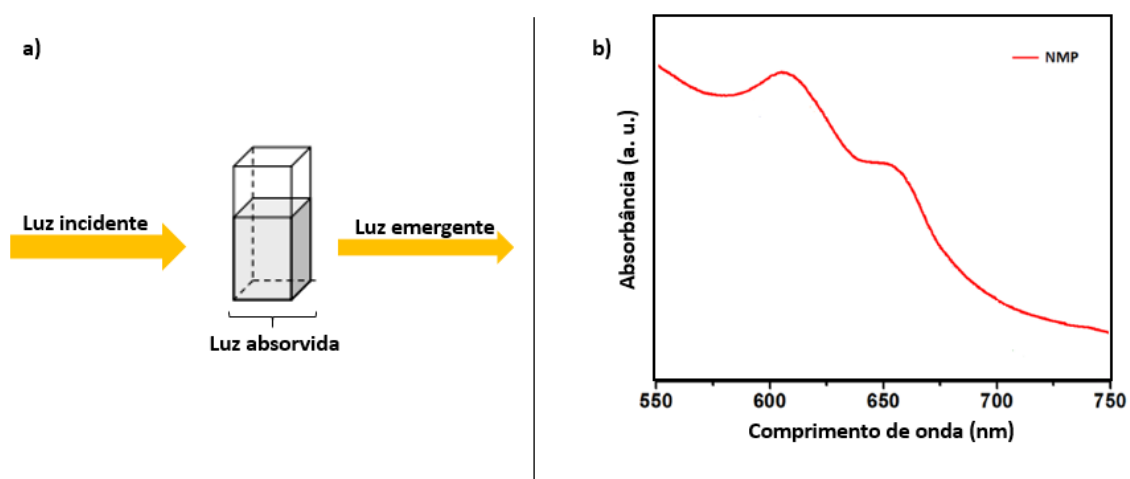


Figura 2.10. a) Esquema ilustrando o funcionamento da técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis. b) Espectro característico de análise do MoS₂ em NMP por UV-Vis.

O espectro resultante obtido com esta técnica é, geralmente, gerado utilizando um espectrofotômetro, através de um gráfico de comprimentos de onda versus absorvância (Figura 2.10b). Estes espectros obtidos pela técnica do UV-Vis apresentam como principal característica a formação de curvas tipo gaussianas distorcidas e alargadas, denominadas curvas de absorção. A posição destas no espectro é uma característica intrínseca de cada substância [63]. A partir dessa técnica é possível determinar parâmetros característicos da dispersão como, por exemplo, o *gap* óptico de material disperso.

2.5.2. Espectroscopia Raman

Esta técnica consiste em incidir uma luz monocromática sobre a amostra que se pretende analisar, obtendo-se um espectro de luz espalhada inelasticamente que permite obter informações importantes sobre os modos de vibração do material. Ao comparar a energia da luz incidente com a da luz espalhada tem-se propriedades vibracionais características de cada material, ou seja, a frequência Raman está diretamente relacionada às frequências de excitação elementares dos materiais analisados [64]. O fóton que sofre o espalhamento pode apresentar uma energia maior, chamada de anti-Stokes, ou menor, chamada de Stokes, do que a energia do fóton que foi incidido, como ilustrado na Figura 2.11.

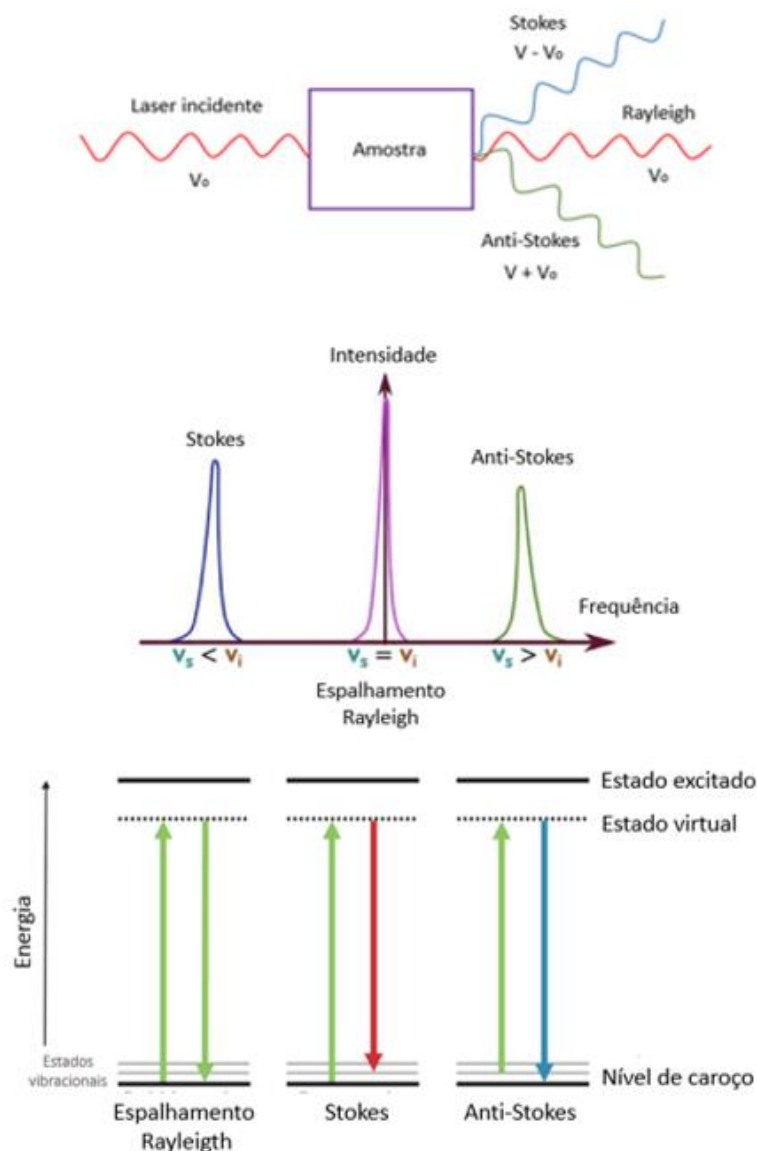


Figura 2.11. Modelo ilustrativo do espalhamento Raman.

A frequência Raman está relacionada às frequências de excitação elementares dos componentes da amostra. A espectroscopia, assim como para o infravermelho, atua na região de $10^4 - 10^2$ Hz, e as transições tem origem entre níveis vibracionais (mudança de configuração) [54, 55].

Utilizando esta técnica é possível ainda reconhecer o número de camadas existentes na amostra esfoliada, por este motivo, a espectroscopia Raman é muito utilizada na caracterização de compostos bidimensionais. A técnica é útil também para a demonstração da evolução do parâmetro estrutural de materiais em formato *bulk* (3D) para os materiais em formato *layer* (2D) [56, 57].

2.5.3. Microscopia de força atômica (AFM)

Criada por Binnig, Quate e Gerber [68], a Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma varredura por sonda. Esta técnica tem como vantagem a possibilidade de obter uma análise em atmosfera controlada ou não, e também em meio líquido, além de ter a possibilidade de se obter uma resolução centenas de vezes superior à de microscópios eletrônicos. Outra vantagem é o custo operacional desta técnica, que é menor quando comparada aos microscópios eletrônicos disponíveis no mercado.

Na Microscopia AFM são medidas as interações entre a ponta de prova (ou sonda) e a superfície do material (do tipo Van der Waals). Nesta técnica as interações são medidas a partir das deflexões sofridas pela sonda, que seria uma haste flexível de massa muito pequena (cantilever). Durante a varredura, essas deflexões ocorrem devido à interação de forças atômicas entre a superfície do material analisado e a ponteira nanométrica na extremidade da sonda. Considerando o alto nível de sensibilidade deste microscópio, a quantificação das forças atômicas ocorre devido à correlação entre as deflexões medidas e as propriedades características do material que estrutura o cantilever [68].

Conforme a ponta do cantilever é atraída ou repelida pela amostra, é possível ter a medida da força atômica e, conseqüentemente, a obtenção topografia da superfície do material. O método de detecção mais utilizado pelos microscópios de força atômica é o da reflexão utilizando um feixe de laser e um fotodiodo. Desta forma, o deslocamento do cantilever é medido através da incidência e reflexão de um feixe de laser na ponta livre espelhada do cantilever e detectada no fotodiodo [69]. Na Figura 2.12 apresentam-se os principais componentes de um microscópio de força atômica AFM.

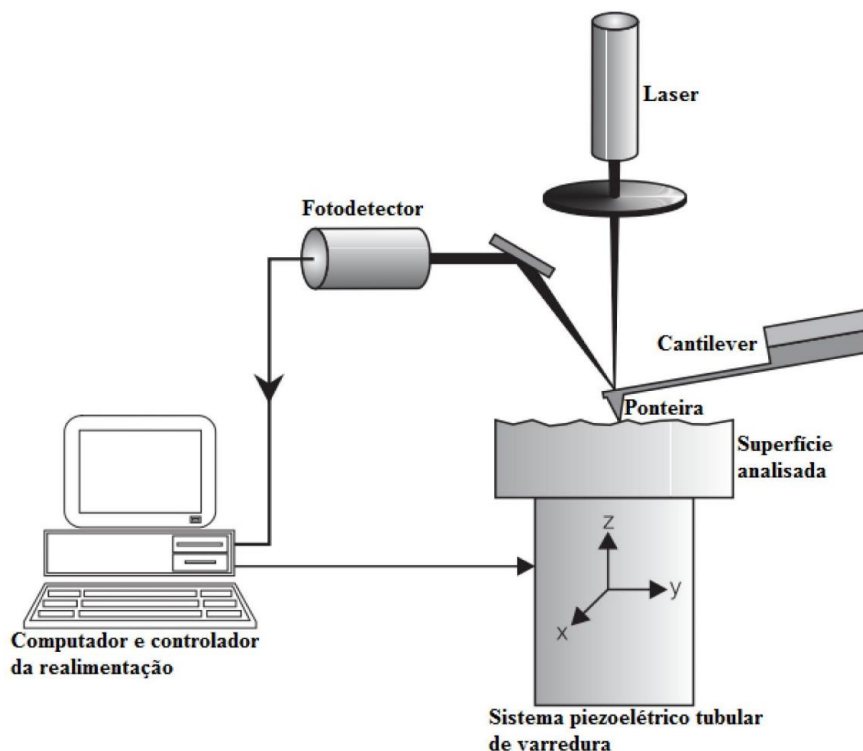


Figura 2.12. Modelo de microscópio de força atômica com varredura por sonda. (Fonte: Adaptado de [69]).

2.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS)

Estas técnicas consistem no uso de um equipamento que produz imagens de alta ampliação e resolução. A ferramenta é composta por uma torre (Figura 2.13a) onde uma corrente elétrica passa em um filamento, tal que ocorra a emissão termoiônica de elétrons. Os elétrons produzidos por emissão termoiônica são acelerados em direção a um ânodo e são focalizados por lentes específicas (eletromagnéticas) para a lente objetiva. Esta, responsável por focalizar o feixe de elétrons na amostra, através de bobinas de varredura e placas de deflexão [70].

Ao interagir com a amostra o feixe de elétrons faz com que esta emita radiação, podendo ser: Raios X de frenagem (*bremstrahlung*), Raios X característicos (fluorescência), radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e elétrons Auger.

Com a análise dos fótons de raios X que são emitidos pela amostra, obtêm-se os resultados de EDS, que tem como objetivo nos dar informações sobre a composição química do material analisado.

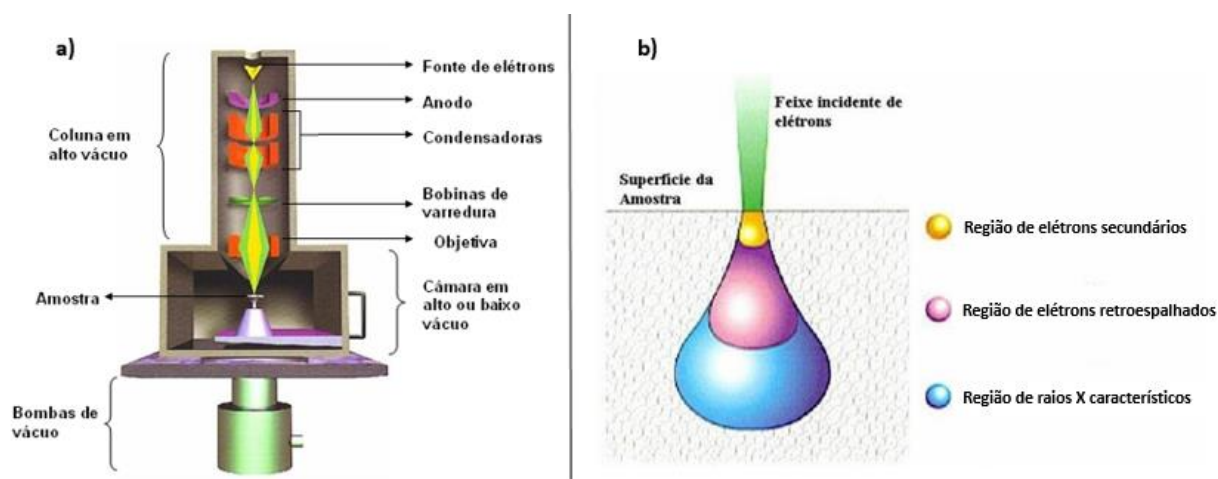


Figura 2.13. MEV: a) Ilustração dos principais componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura. b) volume de interação (Fonte: Adaptado de [71]).

Na análise por MEV o objetivo é conhecer a morfologia do material analisado. Esta técnica consiste na análise dos elétrons retroespalhados (colidem de forma elástica com os átomos superficiais da amostra) (Figura 2.13b) e os elétrons secundários (emitidos através de colisões inelásticas entre os elétrons primários e os átomos da amostra). Cada análise é característica da obtenção de resultados específicos, ou seja, através dos elétrons secundários tem-se imagens da morfologia da amostra, através dos elétrons retroespalhados tem-se uma informação qualitativa da composição do material e através dos fótons de raios X emitidos tem-se a composição química do material.

2.5.5. Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica pode ser utilizada para identificar as fases cristalinas que compõem o material analisado, visto que cada sólido cristalino possui um padrão característico de difração de Raios X. Além disto, é possível medir as propriedades estruturais das fases cristalinas, ou seja, o estado de deformação, composição da

fase, orientação, tamanho de grão e medida da estrutura de defeitos. Outra importante aplicação desta técnica é na análise de filmes finos e multicamadas.

A produção de raios X pode ocorrer de diferentes formas, dentre elas há a interação de elétrons com a matéria (fonte convencional de raios X) e a interação de feixes de elétron acelerados com campos magnéticos intensos (fonte de radiação sincrotron). Esta primeira fonte (Figura 2.14a) é a mais utilizada nos laboratórios de pesquisa, pois requer pouco espaço e o custo é menor que a fonte sincrotron, porém, a intensidade da radiação gerada pela fonte sincrotron é muitas ordens de grandeza superior à gerada por tubos de Raios X e a seleção do comprimento de onda que se pretende utilizar ocorre facilmente.

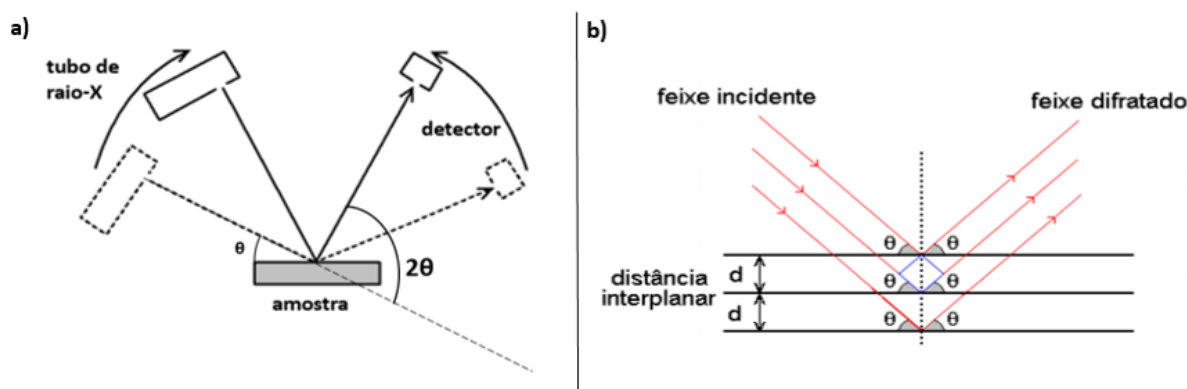


Figura 2.14. DRX. a) ilustração dos principais componentes de um difratômetro de Raios X na configuração $\theta/2\theta$. b) Princípio físico envolvido no DRX.

O DRX é um método de análise não destrutivo e é considerado uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos [72]. O princípio físico envolvido é a combinação de dois fenômenos: o espalhamento do feixe de Raios X incidente e a interferência entre as ondas espalhadas pelos planos cristalinos. A condição necessária para obter um máximo de difração é dada pela Lei de Bragg (Figura 2.14b) que estabelece:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 2.2$$

onde λ representa o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número natural, θ ângulo de incidência e d a distância interplanar.

2.5.6. Espectroscopia de fotoelétrons de Raios X (XPS/ESCA)

O ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), ou XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), é uma técnica utilizada no estudo e medição da composição química da estrutura das camadas superficiais de uma amostra, baseada no efeito fotoelétrico. Ao atingir uma amostra, o fóton de raios X ou ultravioleta interage e é absorvido pela amostra onde há a possibilidade de ocorrer dois processos distintos: excitação ou ionização, conforme a energia que se está incidindo no material.

Geralmente, os raios X utilizados são Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) [73]. O poder de penetração destes fótons na amostra é na ordem de 1 a 10 μm e interagem com os átomos na superfície, através do efeito fotoelétrico, emitindo elétrons (fotoelétrons) [73]. Essa técnica consiste na detecção e análise da energia cinética dos fotoelétrons. Conseqüentemente na espectroscopia XPS a informação que obtemos do material em questão é das camadas mais próximas à superfície do material (~10-20 nm de profundidade). Esta técnica é descrita pelo efeito fotoelétrico

$$KE = h\nu - BE - \Phi_{spec} \quad 2.3$$

Onde KE representa a energia cinética do elétron ejetado, $h\nu$ a energia do fóton incidente, BE a energia de ligação e Φ_{spec} a função trabalho do espectrômetro.

Dependendo da fonte incidente, a espectroscopia de fotoelétrons pode ser nomeada como: UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), quando a energia incidente está na região do ultravioleta, e XPS, quando está na região de Raios X. Na espectroscopia UPS analisa-se os níveis ocupados que formam a banda de valência (5-45 eV). As energias cinéticas dos fotoelétrons emitidos devido a interação do material com os raios X são intrínsecas de cada elemento, logo, a distribuição de energia destes no espectro nos dá os elementos presentes na superfície da amostra analisada. Uma representação esquemática do princípio de funcionamento da técnica de XPS é apresentada na Figura 2.15.

Através de um espectro de fotoelétrons pode-se obter informações como os níveis eletrônicos ocupados e a banda de valência, as linhas Auger, o acoplamento spin-órbita, o deslocamento químico, a composição química (exceto os elementos H

e He) da amostra e a análise química quantitativa. Logo, a espectroscopia de fotoelétrons é um método muito útil na análise de filmes finos.

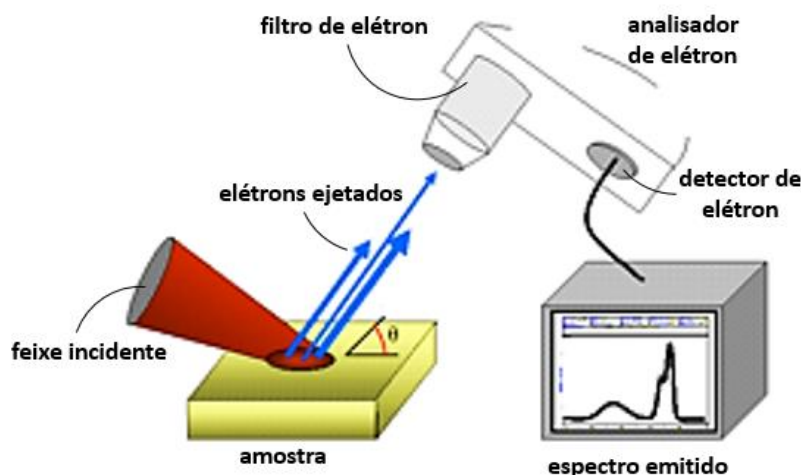


Figura 2.15. Esquema representativo com principais elementos componentes do XPS.

2.5.7. Espectroscopia de absorção de Raios X (XAS)

Esta técnica é uma importante ferramenta para o estudo atômico e molecular da estrutura local de um determinado elemento contido na amostra analisada. Se faz útil no mapeamento dos níveis eletrônicos não-ocupados da amostra, com a incidência de fótons de Raios X de diferentes energias moldando um espectro de absorção.

Pode-se dividir um espectro XAS em duas partes: antes e depois da energia de ionização (energia necessária para arrancar um elétron do material - EI). Quando o objetivo de análise se concentra na região antes da energia de ionização, onde só há transições eletrônicas de níveis de caroço para estados eletrônicos desocupados, a técnica é denominada XANES ou NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*). O espectro XAS é caracterizado por diferentes picos ou estruturas que correspondem a transições eletrônicas de um nível de camada interna (próxima ao núcleo 1s ou 2p) para níveis de energias ou estados desocupados. As intensidades (em área absoluta) das estruturas do espectro refletem as diferentes seções de choque relacionadas aos processos de excitação eletrônica, permitindo a determinação da estrutura não-ocupada do material em estudo. A região depois da

energia de ionização é denominada de EXAFS, a qual fornece informações a respeito da estrutura e distância de vizinhos mais próximos do elemento em questão. Outra característica importante da espectroscopia NEXAFS é a possibilidade de determinação da orientação ou geometria molecular média preferencial da superfície da amostra em relação a um substrato utilizado. Nesta dissertação estamos interessados em estudar a região NEXAFS próxima a borda de absorção do elemento.

Na interação dos Raios X com o material podem ocorrer diferentes tipos de processos de decaimento, isto é, quando o sistema volta de um estado excitado para o estado fundamental de mínima energia. A modelagem de formação do espectro é apresentada na Figura 2.16. Estes são a emissão de fóton de Raios X, conhecido como fluorescência, ou emissão de elétron secundário, conhecido como elétron Auger. A seção de choque desses dois eventos depende do número atômico Z do elemento em questão. Para elementos com Z pequeno, o decaimento por elétrons Auger é mais provável que a emissão de um fóton. Ambos os processos podem ser utilizados para medir o espectro de absorção de Raios X, ou seja, o espectro pode ser coletado medindo os elétrons Auger, resultado da interação de Raios X com a matéria, ou coletado medindo os fótons de Raios X.

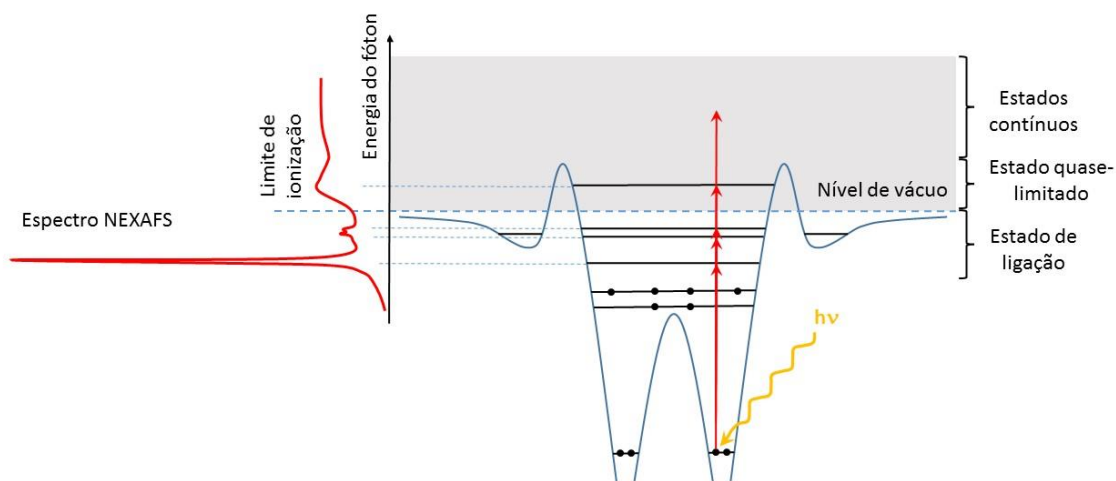


Figura 2.16. Esquema ilustrando o espectro de NEXAFS molécula diatômica e as transições eletrônicas que acontecem durante o processo de absorção dos Raios X.

2.5.8. Espectroscopia Auger ressonante

A espectroscopia Auger ressonante é uma técnica que permite estudar certas características da estrutura eletrônica, tais como o grau de acoplamento eletrônico entre esses estados. A espectroscopia Auger em geral consiste em formar um buraco de camada interna (através de excitação ou ionização), e induzir que o sistema preencha esta vacância. Ou seja, um elétron localizado em níveis de maior energia decai preenchendo este nível com vacância. A energia excedente é liberada podendo ser pela emissão de um elétron Auger ou pela emissão de fótons (fluorescência de Raios X). Estes dois competem e podem ser detectados.

A emissão Auger ocorre com o decaimento de um elétron de um nível energético superior, à fim de preencher a vacância e, por conservação de energia, um outro elétron é emitido [74]. Este último é o elétron Auger.

No decaimento Auger, tem-se diferentes notações possíveis, podendo ser do tipo KLL, KVV, etc. A primeira letra da sigla representa a camada onde se forma o buraco. As outras referem-se à camada de origem do elétron que preenche a vacância e de qual camada o elétron Auger é emitido, respectivamente.

O decaimento Auger ressonante é quando o processo primário de geração do buraco de caroço ocorre por meio de uma excitação de camada interna. O sistema pode então, relaxar de duas maneiras diferentes: i) decaimento Auger ressonante do tipo participante, onde o elétron excitado participa no processo de decaimento, seja retornando ao estado inicial ou sendo ejetado como elétron Auger, a configuração eletrônica final é uma lacuna (*1h-hole*) na camada de valência; ou ii) o outro processo, denominado decaimento Auger ressonante do tipo espectador, nesse caso o elétron excitado não participa do processo de relaxação e o estado eletrônico final é dois buracos e um elétron (*2h1e*) na camada de valência. Um terceiro processo pode acontecer no caso de existir um acoplamento eletrônico forte entre os estados eletrônicos envolvidos no processo e seu entorno. Nessa situação o elétron excitado pode se transferir para outros estados fora do átomo, onde acontece a excitação antes que o buraco de camada interna seja preenchido, dando lugar a um estado final com dois buracos (*2 hole*) na camada de valência. Esse decaimento é transferência de carga. Na Figura 2.17 encontra-se resumidos os principais processos de decaimentos Auger aqui descritos.

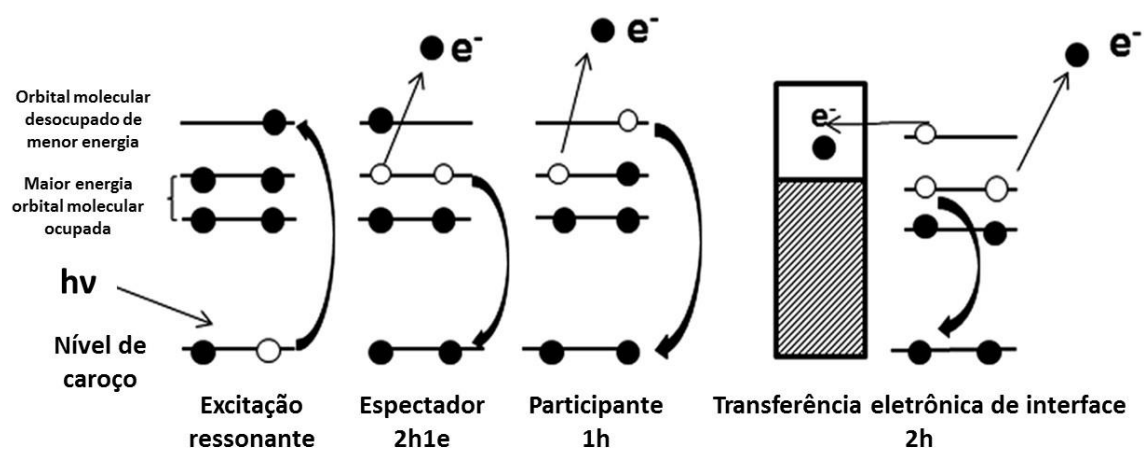


Figura 2.17. Esquema demonstrando os diferentes processos de decaimento de elétrons Auger devido a uma excitação eletrônica de um nível de energia de caroço para um estado desocupado.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral a obtenção e caracterização de heteroestruturas bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais da família dos DMTs.

3.2. Objetivos específicos

1. Desenvolver um método de esfoliação em larga escala de materiais bidimensionais da família DMTs (MX_2) combinando um método de esfoliação mecânica por moagem em meio seco e esfoliação líquida em banho ultrassom.
2. Estudar a influência das condições da moagem na eficiência do processo de esfoliação proposto.
3. Obter heteroestruturas híbridas de nanocompósitos de materiais 2D DMTs.
4. Caracterizar a morfologia, composição química, estrutura vibracional e estrutura eletrônica de heteroestruturas híbridas de nanocompósitos de materiais 2D e polímero semicondutores.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e solventes utilizados

As heteroestruturas bidimensionais preparadas e analisadas neste estudo foram combinações de Dissulfeto de Molibidênio (MoS_2), Dissulfeto de Tungstênio (WS_2) e grafeno. Os solventes utilizados foram: água deionizada, álcool isopropílico (**NEON**, 99,8%), acetona (**Synth**, 99,5%) e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) (**sigma-aldrich**, 99,5%). Os solventes foram escolhidos de acordo com resultados dispostos na literatura, preço e acessibilidade. O Dissulfeto de Molibidênio e o Dissulfeto de Tungstênio utilizados são da marca **SIGMA-ALDRICH** com concentração de 99%.

O procedimento para a síntese dos nanocompósitos foi desenvolvido combinando métodos eficientes, baratos e que apresentem possibilidade de obtenção em larga escala. A seguir detalha-se cada um dos processos realizados.

4.2. Esfoliação do MoS_2 , WS_2 e Grafite

4.2.1. Esfoliação mecânica por *ball milling* em meio seco

Na primeira etapa do método de esfoliação proposto, 0,5 g do material DMTs (MoS ou WS_2) na forma de *bulk* (em pó) foram misturadas a 5 g de cloreto de sódio (NaCl) para posteriormente ser submetido a um processo de moagem em um moinho de bolas. A escolha do NaCl como agente esfoliante deveu-se a sua característica de ajudar na “quebra” do material que se pretende esfoliar e dificultar a aglomeração deste durante e após a esfoliação. Além disto, é um composto de baixo custo, acessível e facilmente separado da amostra após a esfoliação, por se dissolver em meio aquoso.

Transferiu-se então a amostra à um almofariz de Ágata e fez-se a mistura (amostra + NaCl) de forma suave, homogeneizando esta. Após, passou-se a amostra para um copo com bolas de Ágata (para *ball milling*), onde a relação de proporção de massa de bolas e massa de pó foi de 7/1. O peso de uma bola de ágata é 1,5464 g, e

tem-se 5,5 g de material (amostra + NaCl), como a relação deve ser 7/1, o número de bolas de ágata utilizadas para a moagem foi de 25 bolas. O moinho de bolas utilizado foi do tipo planetário, da **marca Retsch**, modelo PM 100 (Figura 3.18). A moagem foi feita a uma velocidade de rotação fixa de 450 rpm. Para uma maior homogeneidade no processo de moagem o sentido rotação das bolas foi invertido à cada 30 min.

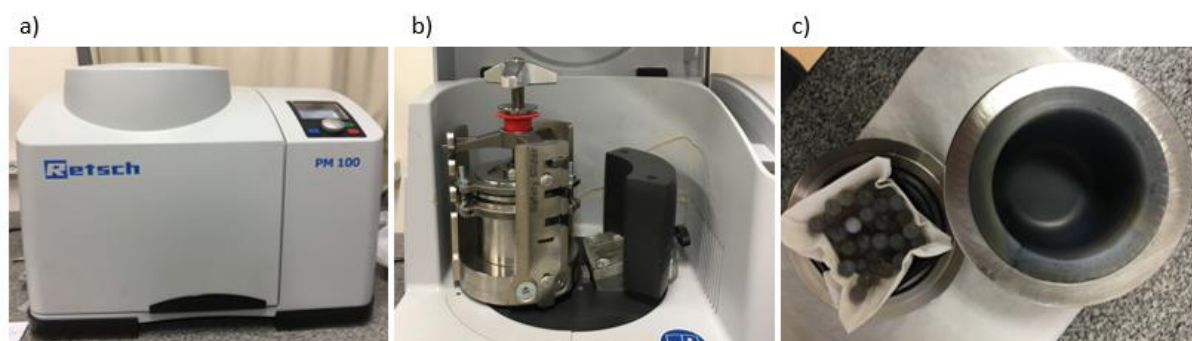


Figura 4.18. a) e b) Ilustração do moinho planetário; c) copo e bolas de Ágata.

Com o objetivo de aperfeiçoar as condições da moagem para uma maior eficiência da esfoliação do material, as amostras foram moídas por diferentes períodos de tempo para posterior análise e comparação, portanto, tem-se (tabela 4.2):

Tabela 4.2. Materiais e relativos tempos de moagem.

Amostra	Material	Tempo de moagem
MoS ₂ -0h	MoS ₂	-
MoS ₂ -1h	MoS ₂ + NaCl	1 h
MoS ₂ -2h	MoS ₂ + NaCl	2 h
MoS ₂ -4h	MoS ₂ + NaCl	4 h
WS ₂ -0h	WS ₂	-
WS ₂ -1h	WS ₂ + NaCl	1 h
WS ₂ -2h	WS ₂ + NaCl	2 h
WS ₂ -4h	WS ₂ + NaCl	4 h

O próximo processo tem como objetivo retirar o cloreto de sódio do material, então, lavou-se com água deionizada da seguinte forma: colocou-se o material em um *erlenmeyer* com abundante água deionizada. Posteriormente, esta mistura é agitada

utilizando um agitador magnético por um período de 30 min. Transferiu-se a solução para tubos de centrífuga e centrifugou-se à 3500 rpm por um intervalo de tempo de 60 min. Após, utilizando uma pipeta, retirou-se 4/5 da parte solúvel e reservou-se em recipientes para posterior análise. O restante que ficou nos tubos de centrífuga, voltou a ser preenchido com água deionizada. Após, agitou-se os tubos misturando o pó que se encontrava ao fundo do recipiente (após a centrifugação) à água deionizada. Voltou-se a agitar por mais 30 min e posteriormente centrifugar. Este processo foi repetido até não se detectar a presença de íons cloreto de sódio na água depois da lavagem. A detecção foi realizada através de teste com nitrato de prata (AgNO_3) e observação da turbidez da água.

Iniciou-se então o processo de secagem. As amostras ficaram por aproximadamente 12 h em uma estufa à 80°C . Ao final deste período, a parte líquida evaporou, restando apenas o pó grudado no fundo dos béqueres. Fez-se a raspagem, utilizando uma espátula, e pesou-se o material retirado.

4.2.2. Esfoliação líquida em banho de ultrassom

Separou-se em um recipiente, certa massa de pó de material moído e adicionou-se certo volume de solvente orgânico N-Metil-2-Pirrolidona (NMP), de forma que a proporção fosse 6/1. A escolha do NMP como solvente orgânico utilizado na esfoliação líquida por ultrassom foi devido à tensão superficial deste solvente ser similar à dos materiais a serem esfoliados (MoS_2 , WS_2) o que interfere de forma positiva na eficiência do processo e na estabilidade da dispersão. A tabela 4.3 resume o conjunto de amostras que foram preparadas assim como a concentração inicial de cada dispersão antes da esfoliação por ultrassom.

Tabela 4.3. Peso das amostras e volume de NMP utilizado, satisfazendo a relação proposta.

Amostra	Massa separada (g)	Volume de solvente (NMP) (ml)	Concentração inicial (mg/ml)
MoS ₂ -0h	0,1532	25	6,128
MoS ₂ -1h	0,3019	50	6,038
MoS ₂ -2h	0,300	50	6,000
MoS ₂ -4h	0,1512	25	6,048
WS ₂ -0h	0,1522	25	6,088
WS ₂ -1h	0,1529	25	6,116
WS ₂ -2h	0,1511	25	6,044
WS ₂ -4h	0,1511	25	6,044

A mistura foi colocada em um banho de ultrassom por um tempo total de 12 h dividido em 3 ciclos de 4 h. Ao fim de cada ciclo, deixou-se a dispersão decantar por aproximadamente 12 h. Posteriormente, centrifugou-se a amostra a 4000 rpm por 1 h e, após, retirou-se um 1/3 do sobrenadante, desta forma, separando o material esfoliado do não esfoliado.

O banho de ultrassom utilizado tem 40 kHz de frequência e potência ultrassônica efetiva de 135 W. É da marca **ECO-SONICS** - lavadoras ultrassônicas (Figura 4.19). A temperatura da água no banho de ultrassom foi mantida menor que 30 °C durante todo o processo.

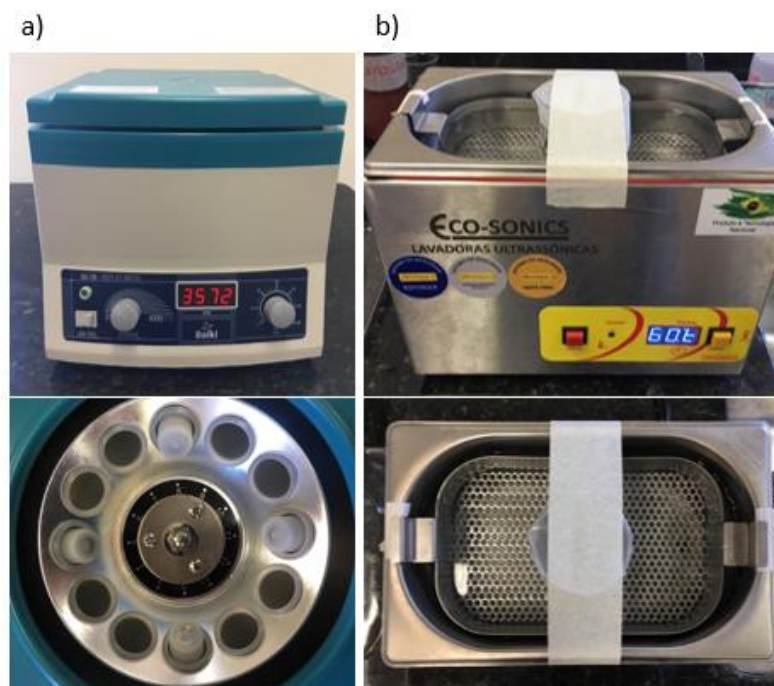


Figura 4.19. Ilustração dos equipamentos utilizados para os processos de a) centrifugação e b) ultrassom (banho).

4.2.3. Esfoliação do grafite para a obtenção de grafeno.

Para a obtenção do grafeno utilizou-se o mesmo procedimento anteriormente descrito para os DMTs MoS_2 e WS_2 , entretanto com 2 h de moagem na parte do *ball milling*.

4.2.4. Intercâmbio de solvente e secagem.

Apesar do solvente NMP ser um excelente esfoliante, capaz de formar dispersões muito estáveis no tempo, uma das desvantagens é sua alta temperatura de evaporação. Temperaturas muito elevadas (~ 200 °C) podem fazer com que o material esfoliado tenha um reempilhamento (*re-stacking*) durante a secagem, o que limita seu uso para a preparação de filmes finos do material esfoliado. Portanto, o uso de intercâmbio para um solvente que apresente menor temperatura de evaporação se faz necessário. Nesse sentido o álcool isopropílico (IPA) é um excelente candidato, pois, apresenta temperaturas de evaporação relativamente baixas (75°C).

O procedimento utilizado para troca de solvente (amostras esfoliadas) foi a diluição desta em um fator de 10 com IPA. Após, colocou-se em agitador magnético por 30 min e centrifugou-se a 4000 rpm por 60 min [73,74]. Pipetou-se então, 2/3 dos tubos e voltou-se a preenche-los com IPA. Centrifugou-se então por mais 60 min à 4000 rpm.

4.3. Preparação dos nanocompósitos

No presente trabalho para a formação das heteroestruturas 2D/2D foram preparados nanocompósitos a partir da combinação dos materiais previamente esfoliados (MoS_2 , WS_2 e Grafite). Foram realizadas as seguintes combinações listadas na tabela 4.4:

Tabela 4.4. Informações sobre o preparo do nanocompósito.

Composição	Nomenclatura	Relação de proporção
MoS ₂ /grafeno	MoS ₂ /grafeno	1 : 1

Após a mistura, cada amostra ficou em agitador magnético por 30 min e em seguida em banho de ultrassom por 60 min.

4.3.1. Tratamento hidrotermal

As amostras dispersas em NMP foram combinadas conforme a Tabela 4.4 e passadas para um reator de aço com recobrimento interno de teflon como ilustrado na Figura 4.20. O reator foi colocado no forno à temperatura de 180 °C por 36 h (tempo de estabilização + 12 h de tratamento à 180°C). Em seguida, a amostra foi colocada em tubos de centrífuga e centrifugada a 4000 rpm por 60 min, então, retirou-se a parte líquida quase completamente dos tubos e voltou-se a preenche-los com álcool isopropílico (IPA). Agitou-se os tubos e transferiu-se o material para um béquer. Colocou-se em um agitador magnético por 30 min. Voltou-se para tubos de centrífuga e centrifugou-se novamente à 4000 rpm por 60 min. Pipetou-se novamente quase toda a parte líquida contida no recipiente.

Por fim, o restante que continua nos tubos de centrífuga foi para secagem à vácuo, combinada com banho maria à 75 °C. A bomba de vácuo utilizada foi **2 Stage Vacuum Pump CE**, modelo VP 290D. E o banho maria **LUCADEMA**.



Figura 4.20. Reator e forno utilizado durante o tratamento hidrotérmico para a obtenção dos nanocompósitos.

4.3.2. Preparação das heteroestrutura 2D/2D

Heteroestrutura híbridas 2D/2D foram preparadas a partir de nanocompósito MoS₂/grafeno e o polímero semicondutor P3HT. Para obter a heteroestrutura primeiramente foi preparada uma solução de 0.5 mg/mL de P3HT em clorofórmio. Posteriormente a solução de P3HT em clorofórmio foi misturada com uma massa de 25 mg do nanocompósito e colocado em um agitador magnético por 2 h para

homogeneizar a dispersão. Um filme fino dessa dispersão foi preparado por *spin coating* usando uma velocidade de rotação de 1000 rpm por 60 s.

4.4. Filmes finos do material esfoliado.

Para realizar algumas das caracterizações do material esfoliado foram fabricados filmes finos. Os filmes finos foram obtidos pingando uma gota da dispersão do material esfoliado sobre um substrato Si/SiO₂ (300 nm) e colocados no prato quente à uma temperatura de 60 °C por 5 min para retirar o resíduo do solvente (IPA). Antes da deposição o substrato de Si/SiO₂ foi lavado da seguinte forma: 15 min em ultrassom emergido em acetona, 15 min em ultrassom emergido em álcool isopropílico (IPA) e jato de Nitrogênio (N₂) para secá-lo.

A maioria dos filmes obtidos neste trabalho foram a partir de dispersões do material no solvente orgânico IPA por apresentar um ponto de ebulição (~70 °C), mais baixo que o NMP (220 °C).

No caso específico da heteroestrutura 2D/2D obtida a partir do nanocompósito MoS₂/grafeno e o polímero semicondutor P3HT, o filme depositado sobre o substrato de Si/SiO₂ foi submetido a um tratamento térmico 200 °C em uma câmara de ultra vácuo 10⁻⁶ mbar para remover os resíduos do solvente clorofórmio e ajudar na cristalinidade do polímero P3HT.

4.5. Caracterização

As amostras esfoliadas e os nanocompósitos foram caracterizados por: espectroscopia de absorção UV-Vis, microscopia de força atômica (AFM), difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção de Raios X (NEXAFS) e espectroscopia Auger Ressonante (RAS). Na sequência, serão descritas as especificações e condições de cada caracterização realizada.

4.5.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis

As medições de absorção UV-Vis têm como objetivo determinar a concentração de material esfoliado em cada uma das dispersões obtidas depois da combinação dos processos de esfoliação por *ball milling* e banho ultrassom. O equipamento utilizado foi o **Thermo Scientific**, modelo Evolution 201, UV-Visible Spectrophotometer. As condições utilizadas foram varredura em comprimento de onda entre 300 nm e 800 nm, “tempo de integração” de 0,2 s e “intervalo de dados” de 1,0 s.

Previamente à medida, as amostras foram sutilmente agitadas, após, transferidas (3 ml) para cubetas de quartzo de 1 cm de espessura, para a análise no equipamento. Para a caracterização por UV-Vis utilizou-se todas as dispersões em álcool isopropílico IPA com um fator de diluição de 1/10.

4.5.2. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi medida usando um microscópio confocal modelo **WITec Alpha 300R** usando um laser de comprimento de onda de 532 nm e com uma potência de 0,508 mW. Espectros de alta resolução espectral (1 cm^{-1}) foram obtidos usando uma grade de difração de espectros 1800-l/mm.

4.5.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens de AFM foram medidas para determinar de quantas camadas estão compostas as dispersões esfoliadas. As medidas foram feitas no microscópio modelo **PHYWE, nano compact AFM** operando no modo *tapping*, usando cantilever de silício modelo Tap190AI-G. O número de pontos por linhas durante a medida foi 256 e o tempo de 1,5 segundos por ponto. Os resultados das imagens da topografia da superfície das amostras esfoliados foram processados usando o software *measure nano*.

4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos nanocompósitos preparados no presente trabalho foi analisada por MEV usando um microscópio modelo **Zeiss EVO-MA10** operando a 20 kV. Para a análise uma pequena quantidade de pó foi depositada sobre uma fita de carbono condutora. Com o objetivo de obter imagens com boa definição a amostra foi previamente metalizada com ouro através do processo de *Sputtering*. A análise química do nanocompósito foi feita através de espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) acoplado ao microscópio. A tensão de aceleração dos elétrons para as medidas de EDS foi de 15 kV.

4.5.5. Difração de Raios X (DRX)

A influência do processo de *ball milling* na estrutura cristalina foi estudada pela técnica de DRX. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento da **PANalytical EMPYREAN**, usando a $K\alpha Cu$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$). As condições das medidas foram: Faixa angular de 5° a 90° , passo angular de $0,026^\circ$ e tempo de contagem por passo de 36,46 s.

A identificação das fases cristalinas foi realizada através da análise dos perfis de difração com auxílio do programa X'Pert HighScore Plus 3.0 e do banco de dados ICDD-PDF-2 2013.

4.5.6. Espectroscopia de Fotoelétron de Raios X (XPS)

A estrutura eletrônica das heteroestruturas 2D/2D foi investigada por espectroscopia XPS na linha experimental SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram feitas usando um analisador de elétron semiesférico (**Specs model phoibos 150**) em uma câmara de ultra alto vácuo, com uma pressão base 10^{-9} mbar. A energia da radiação incidente utilizada durante a análise de XPS foi de 2500 eV. A resolução espectral do XPS foi de 70 meV e os efeitos de carregamento da superfície da amostra foram monitorados a partir do espectro de C1s a 284,5 eV.

4.5.7. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A estrutura de níveis de energia não ocupados nas heteroestruturas 2D/2D foi estudada a partir da técnica de XAS. Esta caracterização também foi realizada na linha experimental SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os espectros de absorção de Raios X na borda de absorção do Enxofre (S1s) para heteroestruturas 2D/2D, foram medidos usando um monocromador de duplo cristal de Si (111) com uma resolução de energia de 0,48 eV. Os dados foram obtidos a partir da corrente total de elétrons na amostra (com siglas em inglês TEY) que é produzida pela absorção dos Raios X.

4.5.8. Espectroscopia Auger Ressonante (RAS)

Os espectros Auger Ressonante (RAS) de S-KLL foram obtidos usando as mesmas condições descritas para as medidas de XPS. A principal diferença é que nas medidas de RAS a energia do fóton incidente deve corresponder a algumas das transições eletrônicas previamente observadas durante as medidas de NEXAFS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com as caracterizações dos nanocompósitos confeccionados, conforme exposto no capítulo 4 deste estudo (materiais e métodos).

5.1. Esfoliação MoS₂ e WS₂

5.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Os resultados obtidos com essa caracterização objetivam estudar a influência do processo de moagem na estrutura cristalina do material.

A Figura 5.21 apresenta os difratogramas das amostras de MoS₂ e WS₂ submetidas a diferentes tempos de moagem. Os índices de Miller dos picos de difração correspondentes as amostras de partida MoS₂ e WS₂ foram obtidos comparando o padrão experimental com a base de dados cristalográfica ICDD (Powder Diffraction File #98-064-4245 para o MoS₂ e #98-008-4181 para o WS₂) [65, 66], apresentando uma estrutura cristalina de simetria hexagonal e grupo espacial de simetria P63/m m c.

Analisando os difratogramas das amostras moídas e o material de partida, observou-se que o processo de moagem nestas condições não afeta substancialmente a cristalinidade do material.

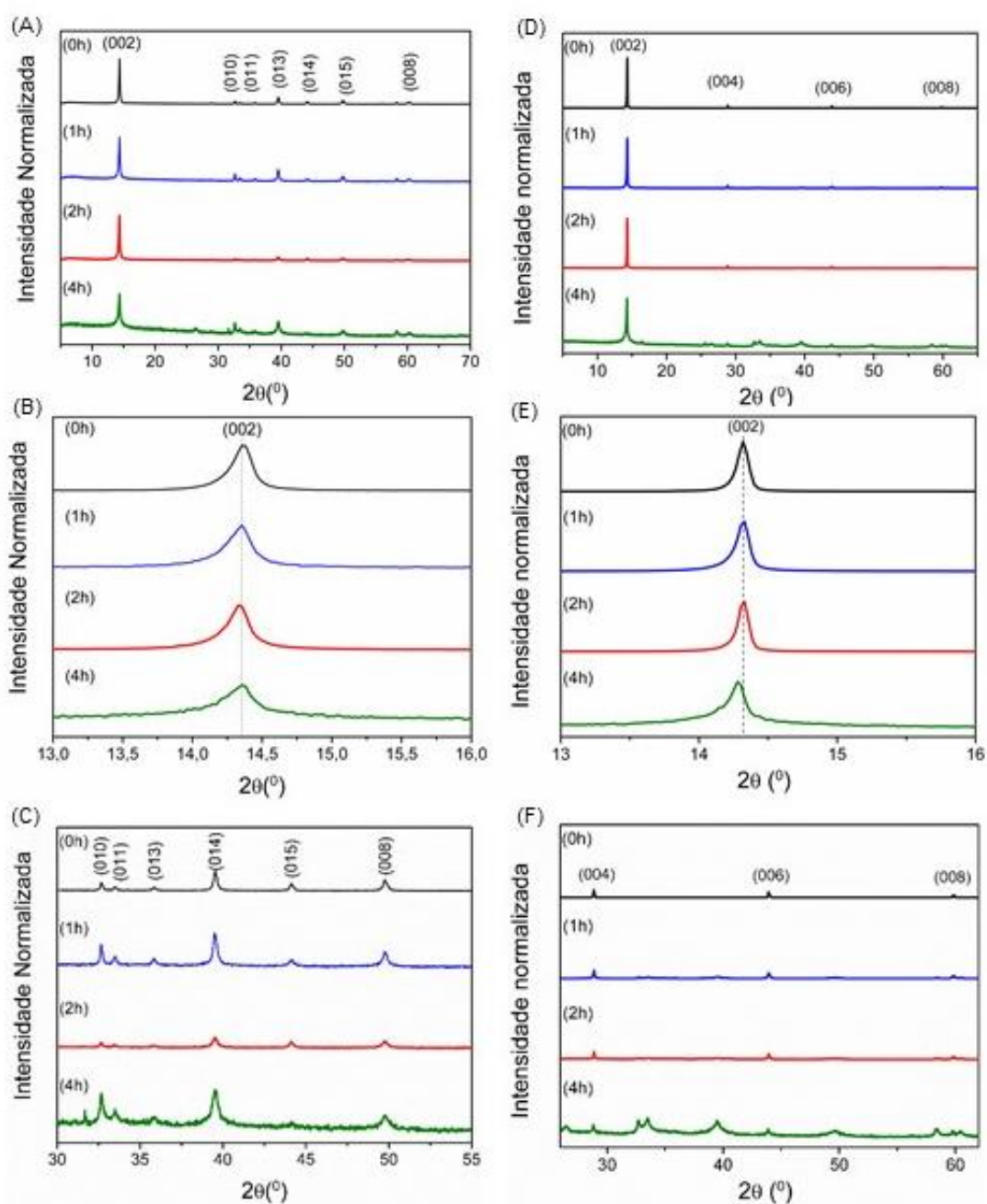


Figura 5.21. Resultados obtidos por DRX para as amostras de MoS₂ (A, B e C) e WS₂ (D, E e F). As imagens (A) e (D) representam o difratograma completo. (B) e (E) ilustram uma ampliação da faixa angular onde se encontra o pico (002). (C) e (F) representam uma ampliação dos demais picos.

Objetivando-se uma análise mais detalhada, os difratogramas foram normalizados em relação ao pico mais intenso (002). Para ambas as amostras (MoS₂ e WS₂) observou-se que a intensidade relativa do pico (002) em relação aos demais picos aumentou depois de 1 h e 2 h de moagem sendo esse efeito mais significativo

na amostra de 2 h. Este resultado é uma evidência de esfoliação parcial no material [67,68]. Entretanto, para 4 h de moagem o comportamento das intensidades relativas dos picos é contrário ao observado nas amostras de 1 h e 2 h de moagem. Adicionalmente observou-se um alargamento do pico (002) para a amostra de 4 h de moagem. O alargamento observado é resultado de uma diminuição do tamanho de cristalitos e formação de defeitos na microestrutura.

Os resultados das análises de difração de Raios X apresentados neste item mostram que altos tempos de moagem diminuem o tamanho dos cristalitos, mas não se observa uma melhora substancial no grau de esfoliação do material.

Entretanto, os resultados aqui apresentados sugerem que a moagem por 2 h a 400 rpm, é a melhor condição para aumentar a eficiência da esfoliação.

5.1.2. AFM

A análise das imagens de AFM tem como objetivo analisar o número de camadas das folhas em cada uma das dispersões. Para o estudo da quantidade de camadas, foram utilizadas dispersões de MoS₂ e WS₂ em IPA depositadas sobre um substrato de Si/SiO₂.

As imagens de AFM e os perfis de altura das folhas nas dispersões de MoS₂ são apresentadas nas Figuras 5.22 a 5.24. As folhas apresentam uma morfologia variada com formação de defeitos nas bordas, os quais poderiam estar associados aos processos de moagem ao qual foram submetidos. Tendo em conta que uma monocamada de MoS₂ é de aproximadamente 0,7 nm, com a análise das imagens pode-se constatar que as folhas que compõem as dispersões de MoS₂ apresentam de 1 a 2 camadas. As dimensões laterais destas folhas variam entre 2 e 14 µm.

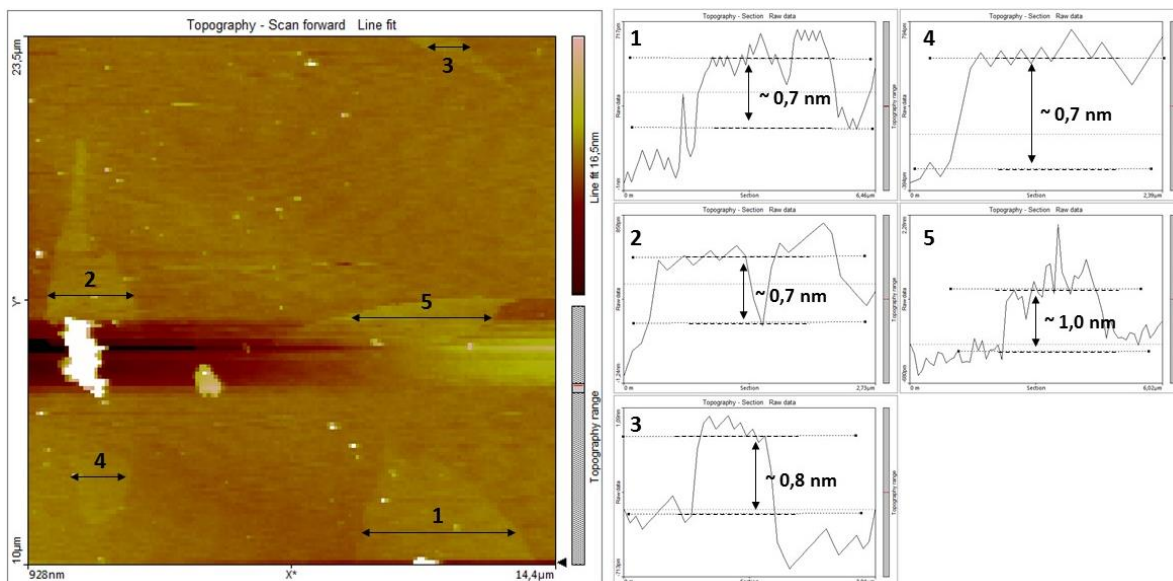


Figura 5.22. Resultados obtidos com AFM para a amostra de MoS₂ – 1h. Os quadros à direita especificam a os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.

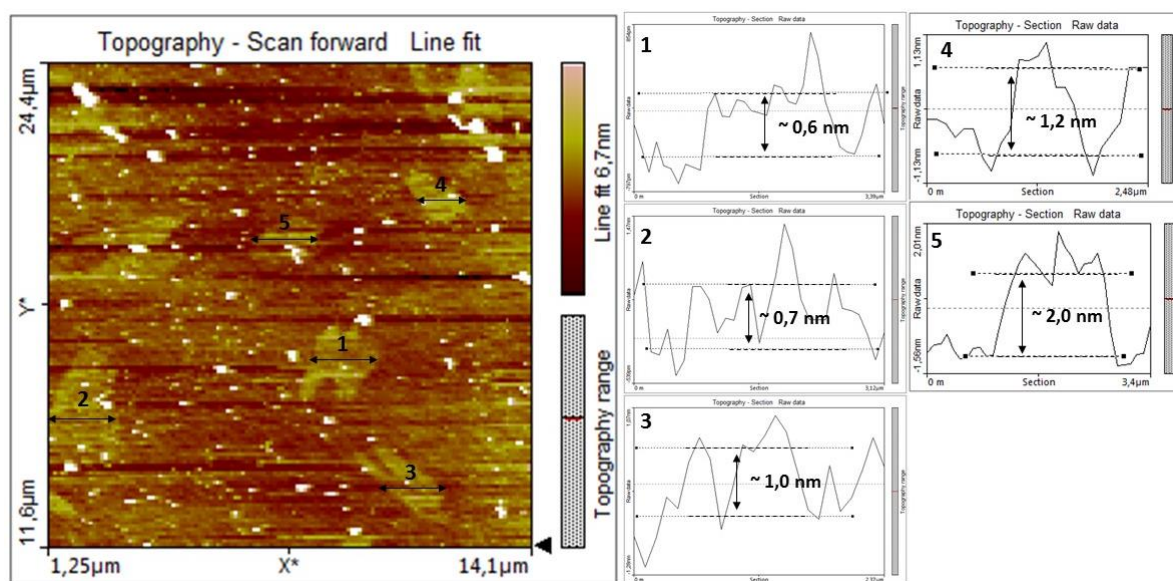


Figura 5.23. Resultados obtidos com AFM para a amostra de MoS₂ – 2h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.

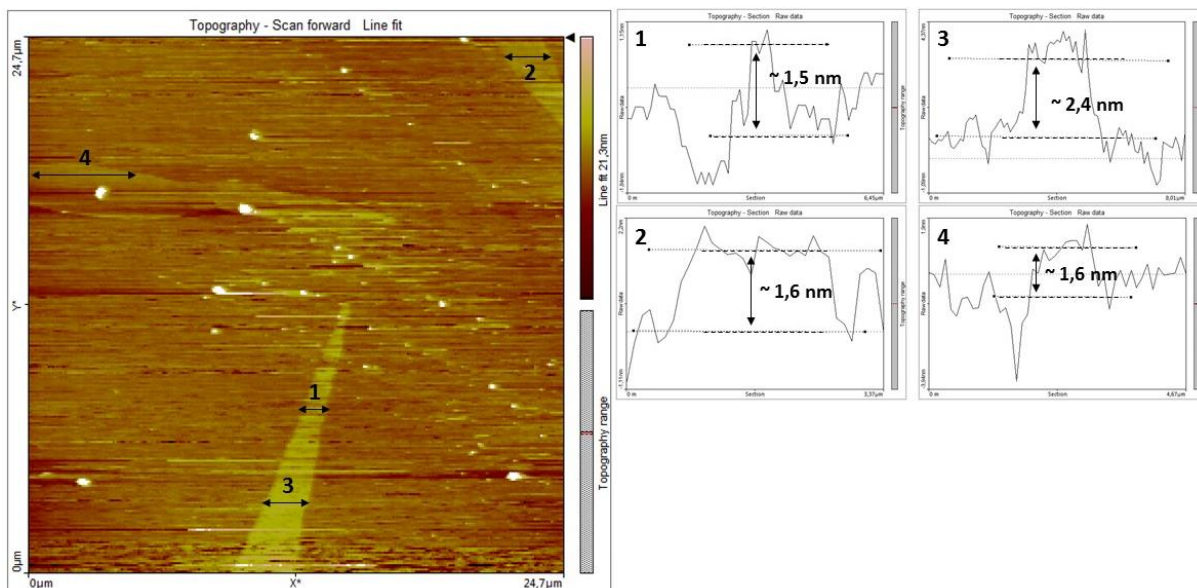


Figura 5.24. Resultados obtidos com AFM para a amostra de MoS_2 – 4h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.

Uma análise similar foi feita para as dispersões de WS_2 , onde as imagens de AFM e os perfis de altura são apresentadas nas Figuras 5.25 a 5.27. Analogamente, observou-se que as dispersões de WS_2 também estão formadas por folhas de 1 a 2 camadas. De uma análise mais detalhada dos perfis de altura, podemos observar que a quantidade de monocamadas é maior que a quantidade de bicamadas. Entretanto, pode-se observar que as dimensões laterais para folhas de WS_2 estão influenciadas pelo tempo de moagem. Folhas com dimensões laterais de 6 a 8 μm são encontrados para a amostra de 1 h de moagem. As amostras de 2 h e 4 h de moagem estão compostas por folhas com dimensões laterais de 2 a 3 μm .

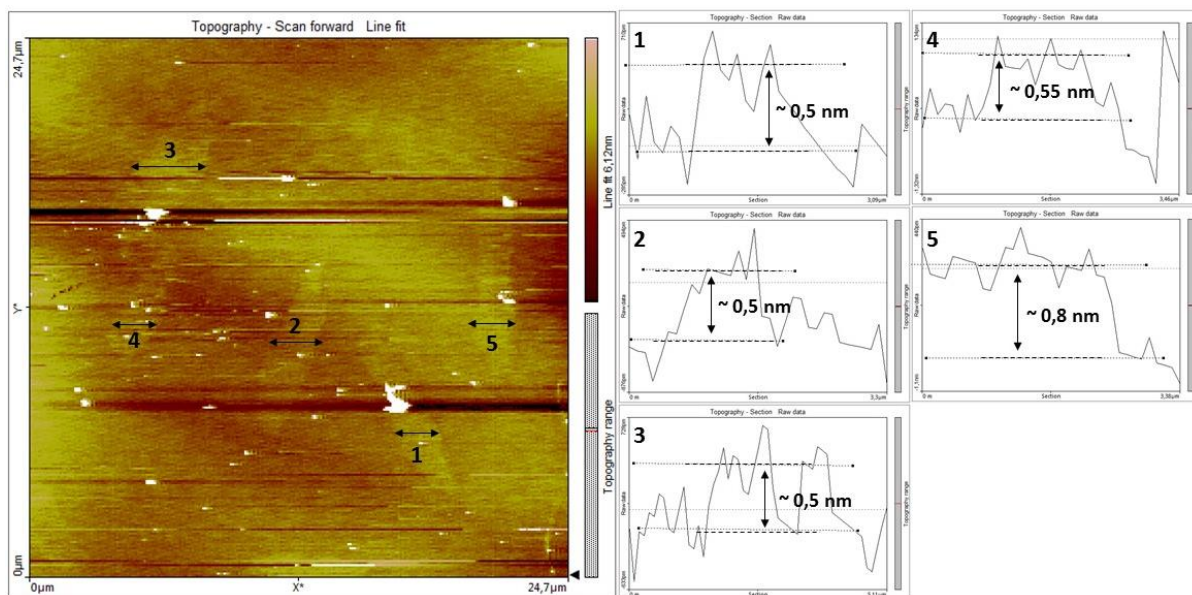


Figura 5.25. Resultados obtidos com AFM para a amostra de WS_2 – 1h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.

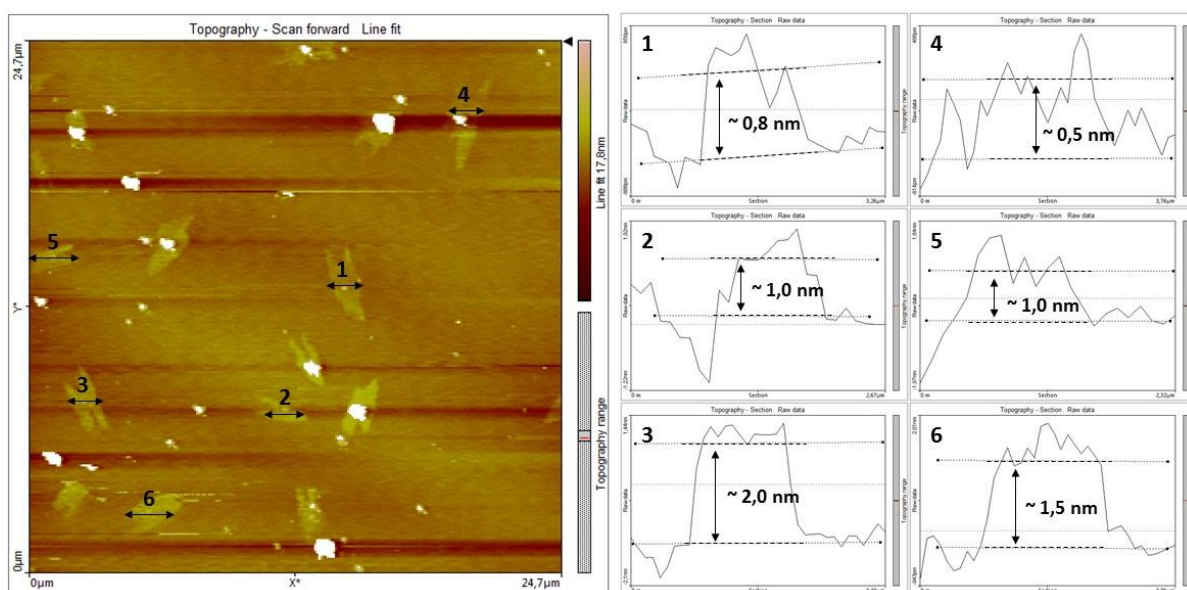


Figura 5.26. Resultados obtidos com AFM para a amostra de WS_2 – 2h. Os quadros à direita especificam os perfis de altura utilizados para determinar a espessura das folhas enumerados.

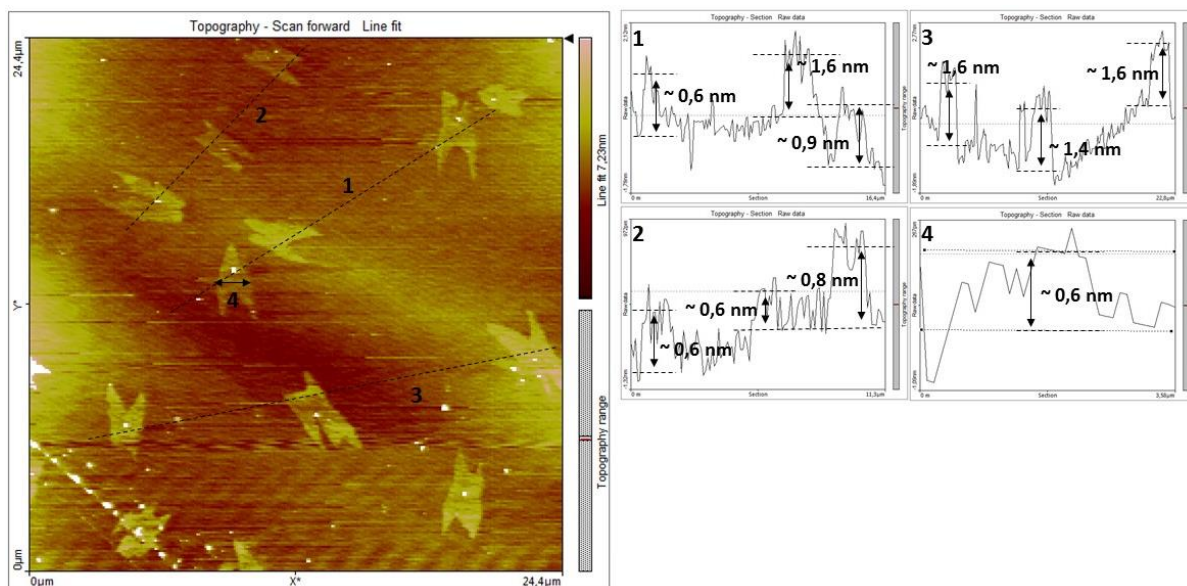


Figura 5.27. Resultados obtidos com AFM para a amostra de WS₂ – 4h. Os quadros à direita especificam a os perfis de altura utilizados para determinar espessura das folhas enumerados.

Levando-se em conta os resultados obtidos com o AFM, sugere-se que aplicando a metodologia de esfoliação proposta neste estudo se obtém folhas compostas por 1 ou 2 camadas dos materiais MoS₂ e WS₂.

5.1.3. Espectroscopia de absorção UV-Vis

A análise de espectroscopia de absorção UV-Vis das dispersões de material esfoliado tem como finalidade determinar a concentração de material esfoliado na dispersão e conseqüentemente a eficiência do processo de esfoliação proposto.

A Figura 5.28 mostra o espectro de absorção das dispersões de MoS₂ e WS₂ no solvente IPA. Os espectros de absorção das dispersões de MoS₂ e WS₂ na região do visível estão caracterizados por duas bandas chamadas de A e B localizadas a 670 nm e 612 nm para o MoS₂, e a 525 nm e 624 nm para o WS₂, respectivamente. Ditas bandas correspondem a transições eletrônicas de *band gap* direto nos pontos K da primeira zona de Brillouin [81]. Adicionalmente, picos em torno de 450 nm são atribuídos a transições entre estados da banda de valência e estados da banda de condução [81]. A boa resolução dos picos A e B demonstram uma ausência de desordem estrutural significativa nas partículas das amostras. Demonstram ainda,

juntamente com a localização em que se encontraram os picos, a presença do material na fase semicondutora 2H.

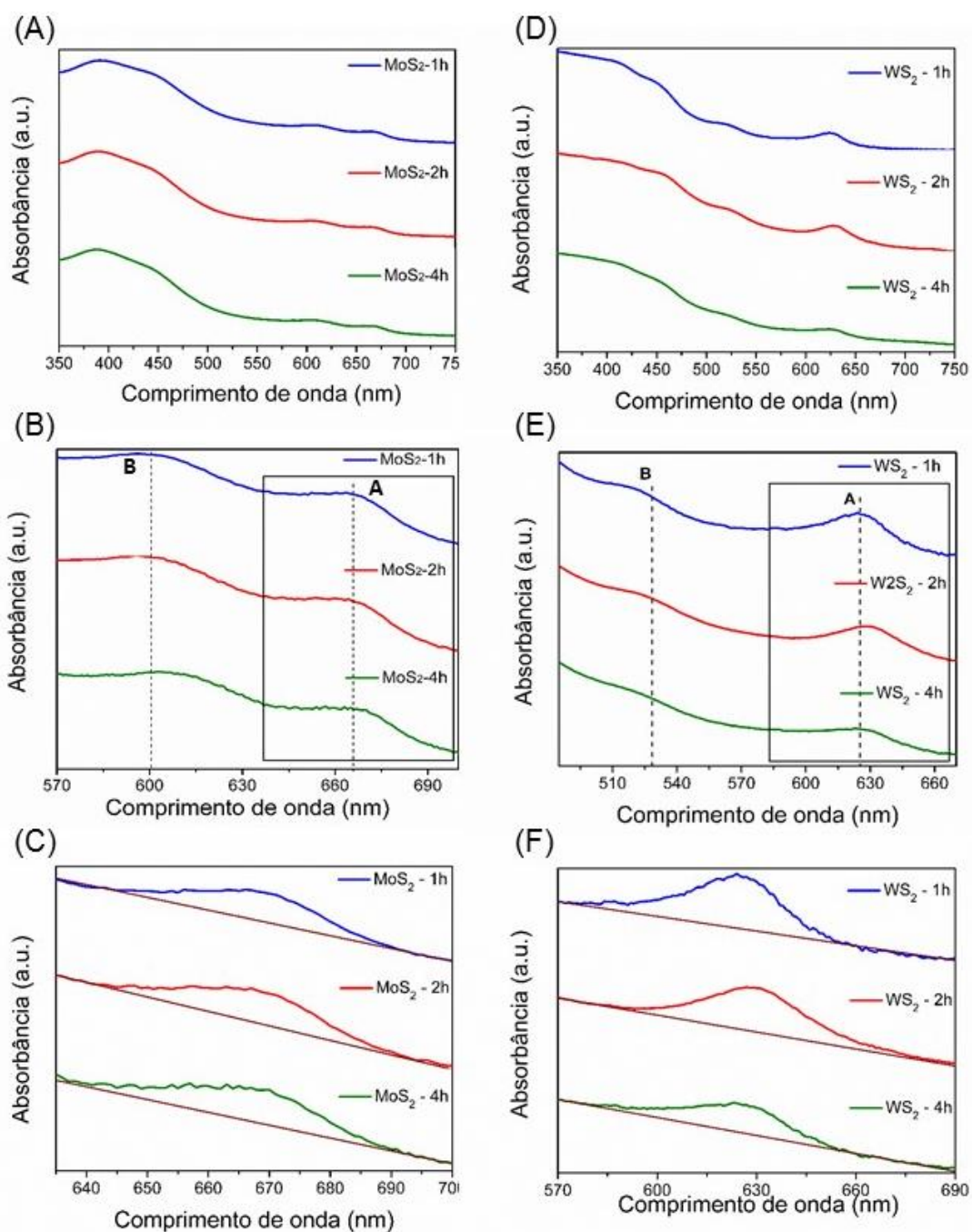


Figura 5.28. Resultados obtidos por UV-Vis das amostras MoS₂ [(A), (B) e (C)] e WS₂ [(D), (E) e (F)]. As Figuras (A) e (D) representam o espectro completo obtido. (B) e (E) apresentam os picos característicos das amostras esfoliadas. (C) e (F) apresentam um zoom dos picos A utilizados para o cálculo de áreas.

Com a finalidade de estimar a concentração de material esfoliado na dispersão, estimou-se a área relativa da banda A em cada um dos espectros (Figuras

C e F). A linha base mostrada na Figura foi obtida por extrapolação na região de comprimentos de onda acima de 700 nm. As concentrações C foram estimadas usando a seguinte equação:

$$\left(\frac{A}{L}\right) = \alpha C \quad 5.1$$

Onde A representa a absorvância relativa estimada pela área abaixo da curva, L é comprimento da cubeta (1 cm), e α o coeficiente de extinção ótica da dispersão.

Os valores de α da dispersão de cada DMTs ($\alpha = 6432,16$ mg/ml para MoS_2 e $\alpha = 1545,54$ mg/ml para WS_2) foram determinados pelo método proposto por O'Neill e colaboradores [82], onde um volume conhecido (3 ml) da dispersão é filtrado usando um filtro de seringa com uma membrana porosa de poliétersulfona (PES) com tamanho de poros de 0,22 μm . Mede-se a massa da membrana depois de filtrar os 3 ml de dispersão e se compara com sua massa inicial. Conhecendo assim a massa de material esfoliado nos 3 ml de dispersão. Com esse valor de massa de material esfoliado calculamos a concentração de material na dispersão. Os resultados desta análise encontram-se resumidos na tabela 5.5.

Tabela 5.5. Concentrações e eficiência de esfoliação para dispersões de MoS_2 e WS_2 em IPA.

Amostras	Concentração inicial C_o (mg/ml)	Concentração final C_f (mg/ml)	Eficiência da esfoliação (%)
MoS_2 1h	6,048	0,58	9,5
MoS_2 2h	6,038	1,20	20,0
MoS_2 4h	6,000	0,81	13,5
WS_2 1h	6,116	1,37	22,4
WS_2 2h	6,044	5,16	85,3
WS_2 4h	6,044	3,52	58,2

$$\text{Eficiência da esfoliação} = [1 - (C_o - C_f / C_o)] \times 100$$

Os resultados encontrados para a eficiência de esfoliação utilizando o método proposto neste estudo para as dispersões de MoS_2 são superiores aos reportados por Jawaid e colaboradores [83] e Nguyen e colaboradores [84], onde os valores de concentração são da ordem dos $\mu\text{g/ml}$ e foram obtidos utilizando apenas o método

de esfoliação líquida por ultrassom. Por outro lado, os resultados da eficiência da esfoliação encontrados para a amostra de WS_2 são próximos aos reportados por Posudievsky e colaboradores [80], onde, foram reportados valores de eficiência de 92% para uma dispersão de WS_2 em dimethylformamide (DMF) com o método de esfoliação líquida por ultrassom.

5.2. Nanocompósitos

Depois de estudar um método de esfoliação eficiente de materiais DMTs como segunda parte da dissertação foi sintetizado um nanocompósito a partir do tratamento hidrotermal descrito na seção 4.3.1. A síntese do nanocompósito visa obter um novo material que, além de ter as propriedades de cada um de seus componentes individuais, apresente novas propriedades devido à combinação destes nanocompósitos. Nas próximas seções apresentamos resultados sobre a caracterização estrutural, morfológica e a estrutura eletrônica dos nanocompósitos obtido combinando MoS_2 e grafeno (MoS_2 /grafeno) e combinando MoS_2 e grafeno e o polímero P3HT.

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS)

Com a finalidade de explorar a morfologia do nanocompósito de MoS_2 /grafeno, estas foram caracterizados utilizando MEV. A Figura 5.29 compara as imagens obtidas a diferentes ampliações (3000x, 10000x, 20000x e 40000x).

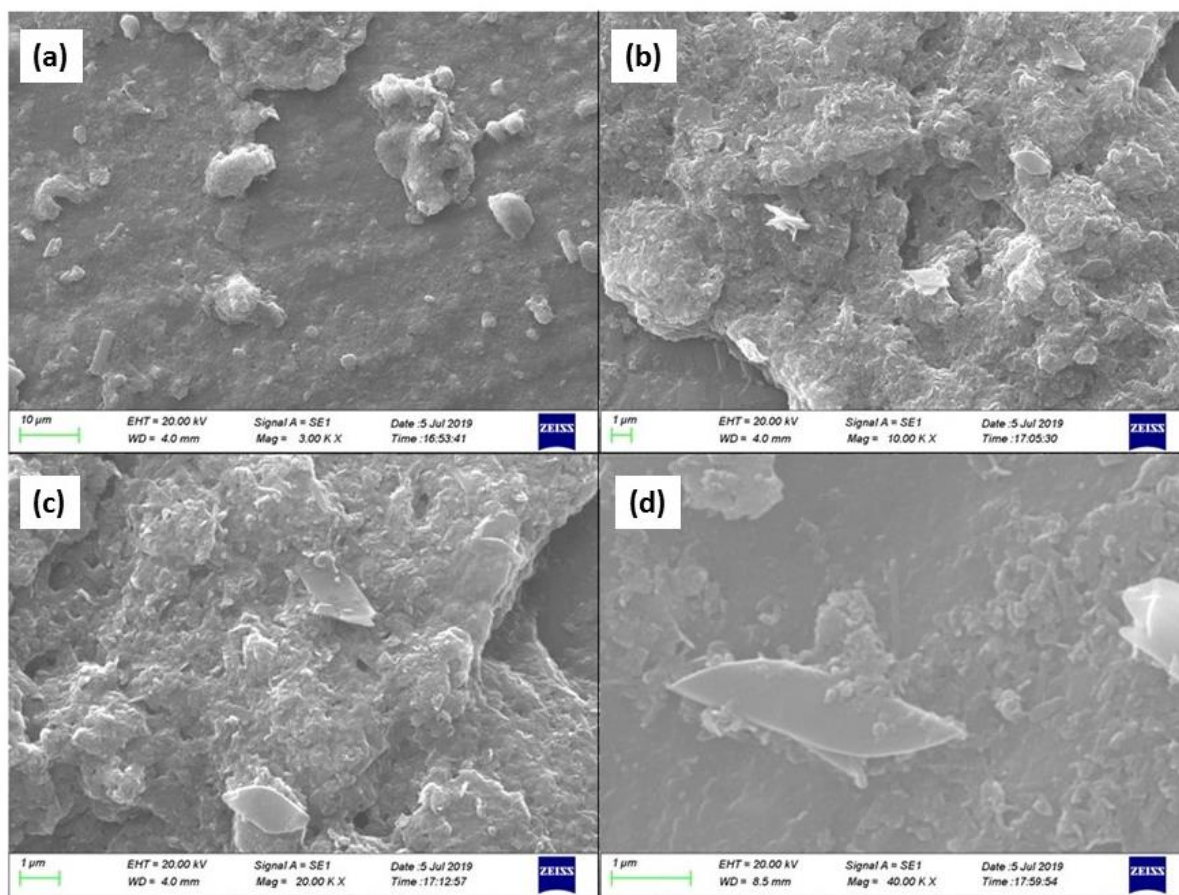


Figura 5.29. Imagens de MEV do nanocompósito MoS₂/grafeno, para diferentes magnificações: (a) 3000x, (b) 10000x, (c) 20000x e (d) 40000x.

A morfologia observada é homogênea, indicando uma distribuição de MoS₂ e grafeno no nanocompósito. Nota-se ainda a presença de folhas (*flakes*), em escala de microns, do material esfoliado. As imagens de maior magnificação (Fig. 5.29c e 5.29d) mostram que as folhas encontram-se altamente integradas à superfície do material. A presença de grafeno mantém a estabilidade estrutural das folhas de MoS₂ pois evita o *restaking* das monocamadas.

A análise química em diferentes regiões do nanocompósito MoS₂/grafeno por espectroscopia EDS são apresentadas na Figura 5.30. A partir da análise desta figura é possível observar a presença dos principais componentes químicos do nanocompósito (Mo, S, C) e a presença de impureza do oxigênio (O). A presença da impureza O pode estar associada a uma oxidação parcial do nanocompósito durante sua manipulação. A Figura 5.31 mostra os mapas correspondentes as linhas de emissão de fluorescência de Raios X C K_{α1,2} e Mo L_{α1}. De acordo com o resultado

apresentado para esses elementos, no mapa EDS podemos identificar folhas de MoS₂ na matriz de grafeno esfoliado no nanocompósito.

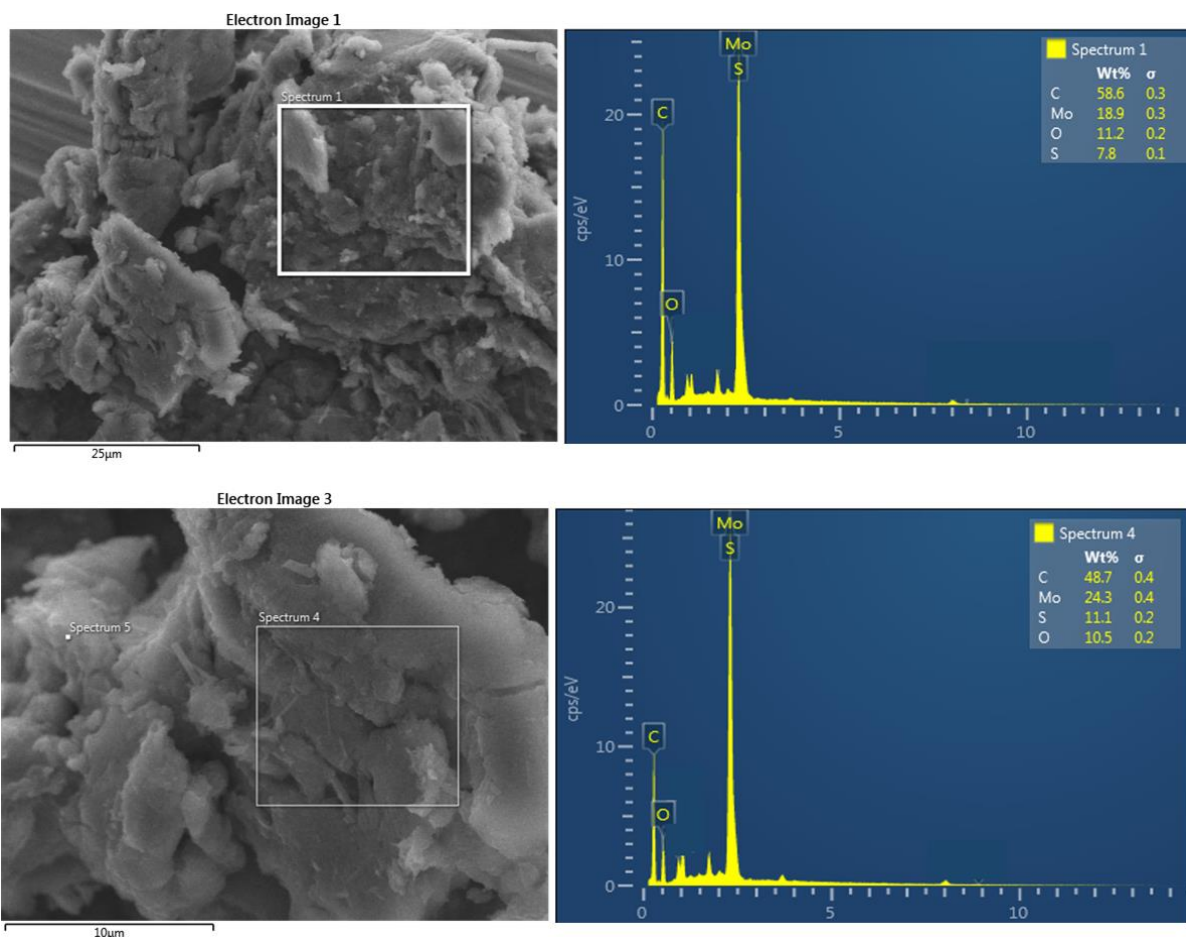


Figura 5.30. Espectros EDS do nanocompósito MoS₂/grafeno coletados em diferentes regiões da amostra.

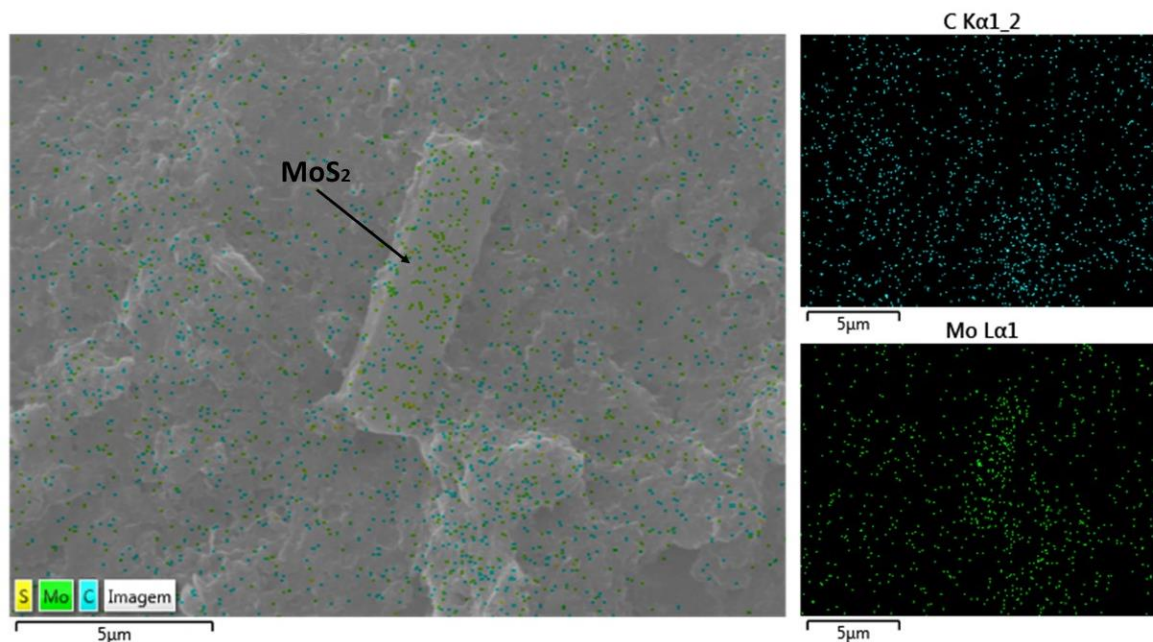


Figura 5.31. Mapa EDS C $K_{\alpha 1,2}$ e Mo $L_{\alpha 1}$ do nanocompósito MoS_2 /grafeno.

5.3. Nanocompósito + Polímero P3HT

5.3.1. Espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman tem como finalidade de se obter uma análise dos modos vibracionais do material bidimensional. A Figura 5.32 apresenta o espectro Raman obtido para os nanocompósitos MoS_2 /grafeno e MoS_2 /Gr/P3HT. O espectro do MoS_2 /grafeno é caracterizado por modos vibracionais Raman D, G e 2D localizados a 1350, 1583 e 2705 cm^{-1} , respectivamente, os quais são característicos de materiais com estrutura tipo grafite. A banda D tem como origem os defeitos e distorções da rede cristalina, enquanto que a banda 2D atribui-se a processos de dispersão inter e intra-vale. A banda G corresponde ao modo óptico no plano, que se deve ao alongamento de ligação dos átomos de carbono sp^2 do tipo grafite [14]. Outras duas bandas são observadas a 382 cm^{-1} e 407 cm^{-1} , associadas a vibrações no plano E_{12g} e fora do plano A_{1g} do MoS_2 . Na Figura 5.33 apresenta-se um esquema dos modos vibracionais observados. Um novo modo

Raman à 1445 cm^{-1} é observado na amostra $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$, o qual está associado aos modos vibracionais C=C do polímero P3HT.

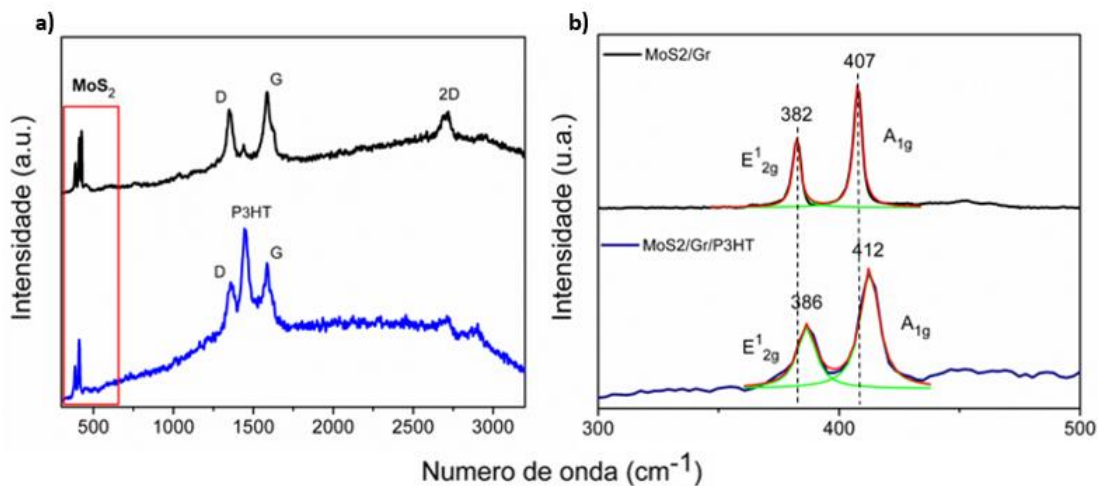


Figura 5.32. Imagem obtida utilizando a caracterização por espectroscopia Raman.

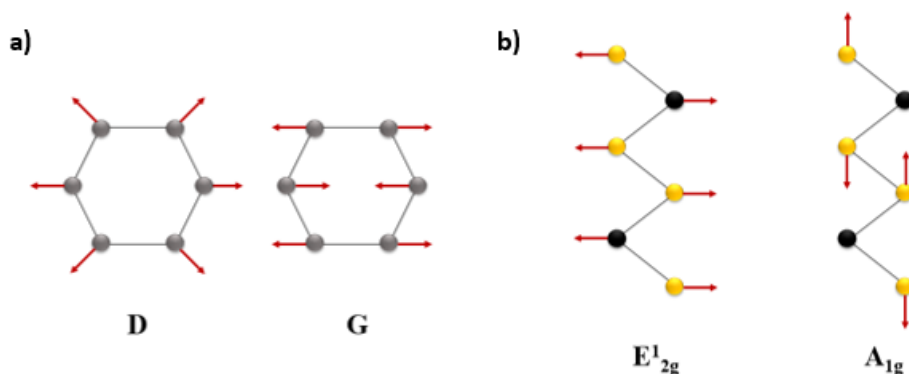


Figura 5.33. Esquema demonstrativo dos modos vibracionais das bandas características dos a) materiais do tipo grafite e b) MoS_2 .

A Figura 5.32b mostra uma comparação dos modos Raman do MoS_2 nos nanocompósitos $\text{MoS}_2/\text{grafeno}$ e $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$. Para uma determinação precisa do número de onda correspondente aos modos Ramans do MoS_2 realizou-se um ajuste dos espectros utilizando duas Lorentzianas na faixa de 350 cm^{-1} a 432 cm^{-1} .

A partir desta comparação o modo Raman A_{1g} experimenta um deslocamento de aproximadamente $\sim 5\text{ cm}^{-1}$ para números de onda maiores na

amostra MoS₂/Gr/P3HT. A banda Raman A_{1g} é sensível a densidade eletrônica no material DMTs. Portanto, o deslocamento para números de onda maiores, deste modo Raman, pode ser associado a um processo de transferência de carga entre o polímero e o nanocompósito. Outro efeito do acoplamento eletrônico entre o polímero P3HT e o nanocompósito é o aumento na largura dos picos observado no espectro correspondente a amostra MoS₂/Gr/P3HT.

5.3.2. Espectroscopia de Fotoelétron de Raios X

Com a finalidade de estudar a estrutura eletrônica dos estados ocupados do nanocompósito MoS₂/Gr/P3HT foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétron de Raios X. Devido a pequena quantidade que conseguimos extrair de material MoS₂/grafeno depois da filtração a vácuo nessa secção não foi possível analisar esse nanocomposito individualmente. Portanto nosso estudo nesse sentido vai estar focado no efeito da presença do nanomcposito MoS₂/grafeno na estrutura eletrônica dos estados ocupados do polímero semicondutor P3HT.

A composição química do nanocompósito foi estudada a partir do espectro *survey* (de 0 a 1300 eV) apresentado na Figura 5.34. Para a análise química quantitativa da superfície do nanocompósito utilizou-se a razão entre as intensidades (áreas) dos picos característicos de cada elemento e seus respectivos fatores de sensibilidade atômica, que estão relacionados com as diferentes seções de choque de cada processo, logo:

$$At\% = \left\{ \frac{\left[\frac{I_A}{S_A} \right]}{\sum_n \left(\frac{I_n}{S_n} \right)} \right\} \quad 5.2$$

onde *At%* representa a concentração relativa percentual de um dado elemento A, *I_n* é a intensidade (área) relativa para um elemento *n* e *S_n* é o fator de sensibilidade atômico relativo para o pico do elemento *n* considerado.

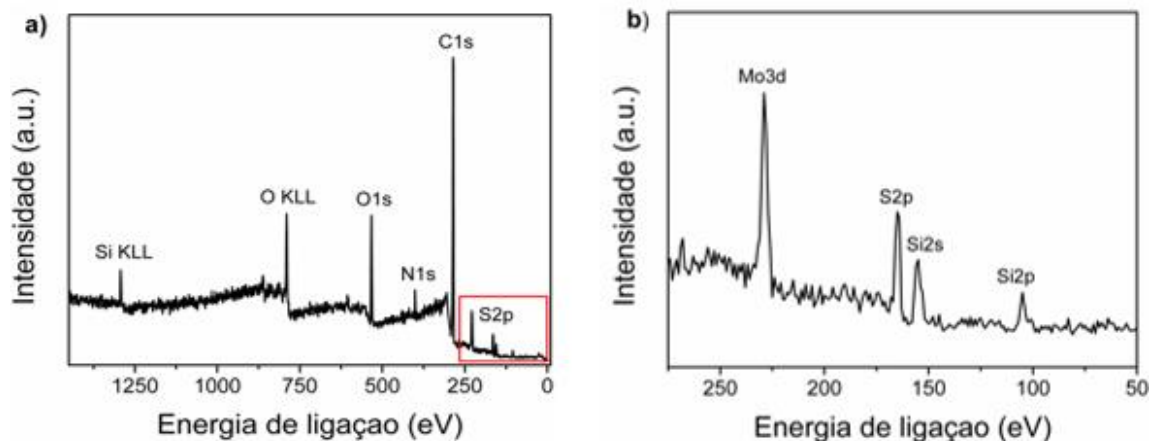


Figura 5.34. Espectro *survey* XPS do nanocompósito MoS₂/Gr/P3HT medido usando energia do fóton incidente de 2500 eV. b) zoom da região marcada no quadro vermelho na Figura (a).

Na tabela 5.6 são apresentados os elementos que compõem a superfície do nanocompósito com seus respectivos valores de energia de ligação e porcentagem atômica obtidas a partir da equação 5.2. A partir dos resultados mostrados na tabela encontramos os elementos principais que compõem o nanocompósito (C, S, Mo). Adicionalmente, foram encontrados picos de silício (Si) e oxigênio (O) que correspondem ao substrato Si/SiO₂. O pico característico de nitrogênio (N) observado deve-se a uma contaminação devido ao gás utilizado durante a quebra do vácuo da câmara experimental. O elemento S está associado principalmente a presença do polímero P3HT, cuja fórmula química é (C₁₀H₁₄S)_n. A alta porcentagem atômica das espécies de C se deve a que este elemento é o principal componente do polímero e do grafeno do nanocompósito.

Tabela 5.6. Porcentagem atômica (At%) superficial do nanocompósito MoS₂/Gr/P3HT. As energias de ligação (BE), intensidades integrais (I) dos principais picos de cada elemento com seus respectivos valores de fator de sensibilidade (R.F.S.) também são apresentados.

Elementos	C 1s	S 2p	O 1s	Si2p	N1s	Mo3d
BE (eV)	286,0	165,0	533,0	105,0	401,0	229,0
I (u.a.)	3706,0	317,9	1338,5	141,9	266,0	620,7
R.F.S.	1,00	1,11	2,93	0,54	1,80	5,62
At%	74,6	5,8	9,2	5,3	3,0	2,2

Na Figura 5.35 se mostram os espectros de S 2p do nanocompósito $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$ e de uma amostra do polímero P3HT utilizada para fins de comparação. O espectro do polímero P3HT é caracterizado por um *doublet* S 2p_{3/2} (165,4 eV) e S 2p_{1/2} (164,2 eV) devido ao efeito spin-órbita. O espectro de S do nanocompósito é caracterizado por essas mesmas duas contribuições, o que significa que as interações entre o polímero e o nanocompósito é apenas física e não química. A principal diferença entre estes dois espectros é um deslocamento de 0,2 eV para energias de ligação maiores no espectro correspondente ao nanocompósito. Este deslocamento pode ser associado a um processo de transferência de carga entre o polímero e o nanocompósito, especificamente em uma dopagem tipo n onde elétrons do DMTs são transferidos para o polímero [85 –87].

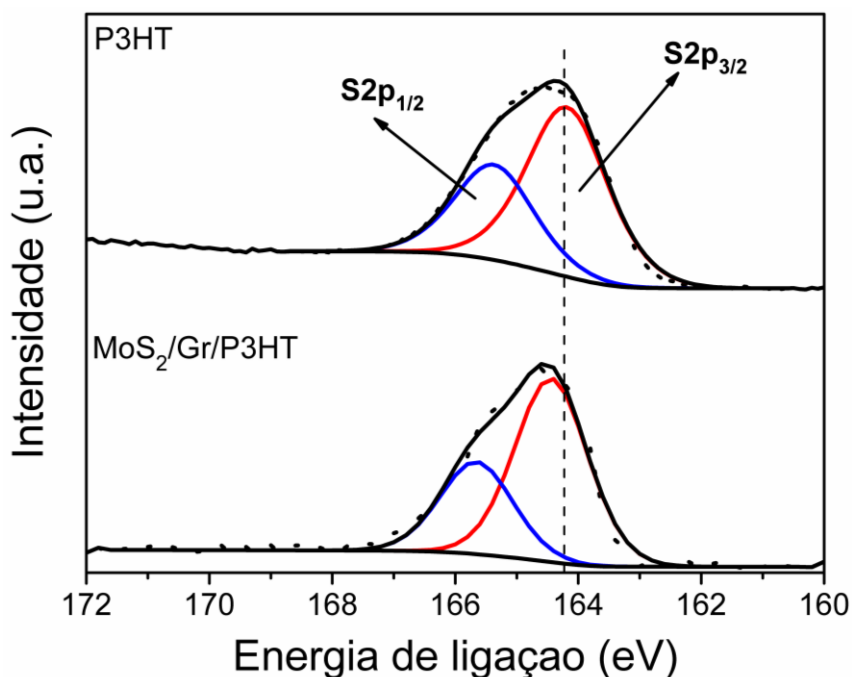


Figura 5.35. Espectros XPS de S 2p para a amostra de referência do polímero P3HT depositada sobre Si/SiO₂ e o nanocompósito $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$.

5.3.3. NEXAFS e RAS.

5.3.3.1. NEXAFS

Com a finalidade de estudar a estrutura eletrônica dos estados não ocupados do nanocompósito $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$ foram realizadas medidas de espectroscopia de

absorção de Raios X (NEXAFS) na borda K do Enxofre (S) e espectroscopia Auger ressonante S-KLL.

A Figura 5.35 mostra os espectros de NEXAFS da borda S-K do nanocompósito $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$ (linha vermelha na Figura 5.36). Para uma melhor análise foram acrescentadas nesta figura os espectros NEXAFS S-K do polímero P3HT e do MoS_2 na forma bidimensional obtido por CVD [88]. O espectro de MoS_2 na região da ressonância (Figura 5.36b) é caracterizado por dois picos a 2470,0 eV e 2472,2 eV que, segundo cálculos teóricos feitos por Garcia-Basabe e colaboradores [89], correspondem às transições $\text{S}1\text{s}-\text{S}3\text{p}_{x,y}$ e $\text{S}1\text{s}-\text{S}3\text{p}_z$, respectivamente. Por outro lado, o espectro de NEXAFS do polímero semiconductor P3HT na região da ressonância (linha azul na Figura 5.36) está caracterizado por dois picos a energias de 2472,5 eV e 2473,4 eV associados às transições eletrônicas $\text{S}1\text{s}-\pi^*$ (C=C) e $\text{S}1\text{s}-\sigma^*$ (S-C), respectivamente.

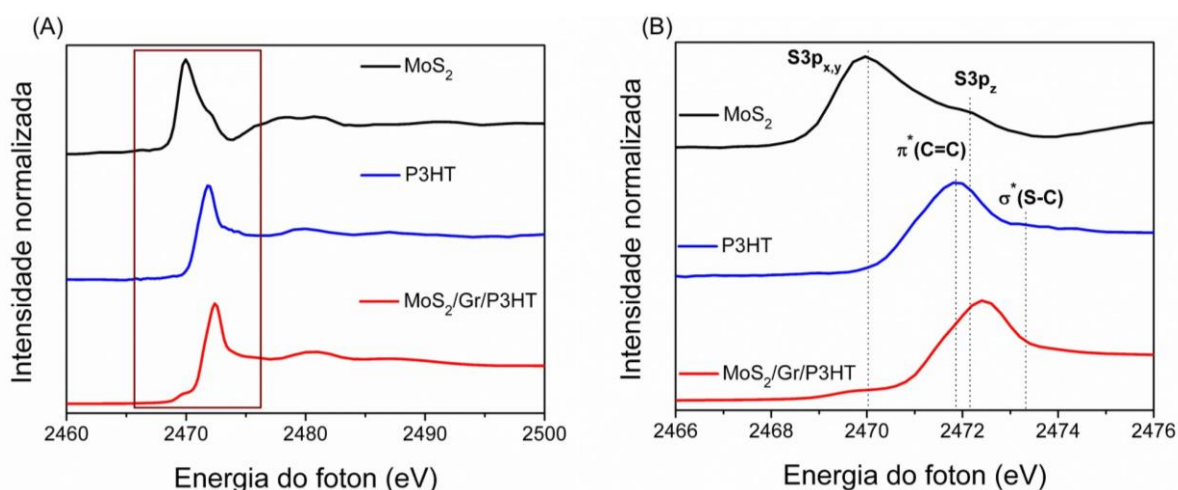


Figura 5.36. Espectro NEXAFS comparativo obtido com as amostras MoS_2 (linha preta), P3HT (linha azul) e $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$ (linha vermelha). A imagem (A) representa o espectro completo das amostras e (B) uma ampliação dos picos representando as transições eletrônicas.

Podemos observar que o espectro do nanocompósito $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$ é uma combinação das transições do polímero e do material bidimensional. Algumas diferenças podem ser observadas a partir da comparação do espectro de NEXAFS do polímero puro (linha azul) e o polímero misturado com o nanocompósito (linha vermelha). O máximo de ressonância do P3HT no $\text{MoS}_2/\text{Gr}/\text{P3HT}$ sofre um deslocamento para energias maiores. Este efeito é característico de processo de

transferência de carga entre o polímero P3HT e o nanocompósito MoS₂/grafeno. Processos de transferências de carga afetam a distribuição eletrônica do material e conseqüentemente mexe na posição energética do nível de Fermi e dos estados eletrônicos do material.

5.3.3.2. RAS

O acoplamento eletrônico entre os estados não ocupados do nanocompósito e o polímero semiconductor P3HT foram estudados a partir da espectroscopia Auger ressonante (RAS). Nesta seção, para efeitos de comparação, é introduzido uma amostra do polímero P3HT/SiO₂ para utilizar como referência. Os espectros de RAS S-KLL de P3HT/SiO₂ e MoS₂/Gr/P3HT coletados as energias que correspondem as transições S1s-S3p_{x,y}, S1s-S3p_z, S1s- π^* (C=C) e S1s- σ^* (S-C) são apresentados na Figura 5.37. O espectro RAS S-KLL do polímero é caracterizado por três contribuições: dois decaimentos Auger espectador ESP1 (azul) e ESP2 (verde) correspondendo a elétrons excitados para os estados π^* (C=C) e σ^* (S-C), e um decaimento Auger associado ao processo de transferência de carga TC (vermelho) [46]. A atribuição desses decaimentos é baseada no seu comportamento segundo a energia do fóton incidente. A energia cinética do decaimento Auger espectador aumenta conforme a energia do fóton incidente aumenta, por outro lado, a energia cinética do decaimento Auger relacionada a processos de transferência de carga independe da energia do fóton incidente. A Figura 5.38 apresenta a dependência da energia cinética dos decaimentos Auger com a energia do fóton incidente. Observe-se que a contribuição da transferência de carga aparece a uma energia cinética fixa de ~2112 eV.

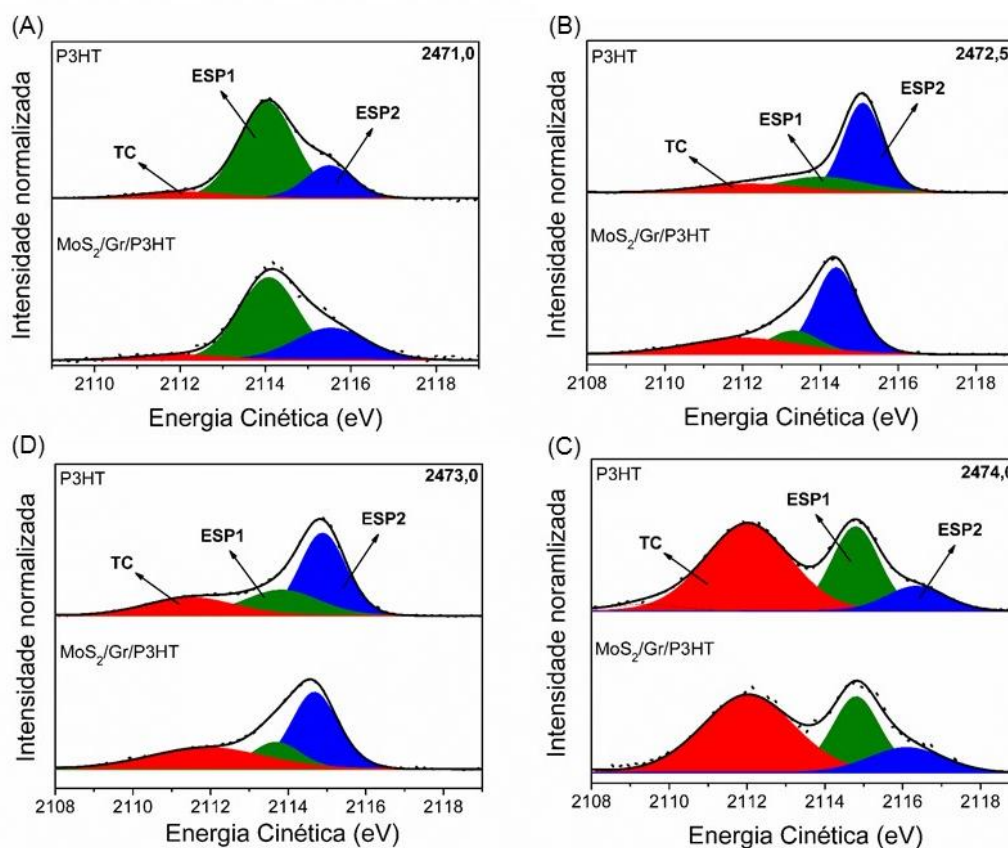


Figura 5.37. Espectros de RAS S-KLL coletados as energias de fóton que correspondem as transições: (a) $S1s-S3p_{x,y}$, (b) $S1s-S3p_z$, (c) $S1s-\pi^*$ (C=C) e (d) $S1s-\sigma^*$ (S-C), para o polímero semicondutor (P3HT) e para o nanocompósito ($MoS_2/Gr/P3HT$).

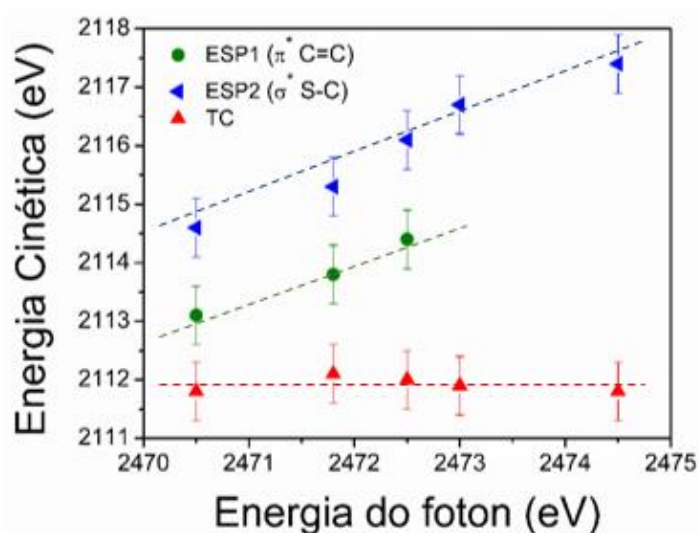


Figura 5.38. Dependência da energia cinética dos decaimentos Auger com a energia do fóton incidente.

Uma análise quantitativa dos espectros de RAS S-KLL é feita através do método de *core-hole clock*. Este método utiliza o tempo de vida do estado de camada interna excitado (τ_{TC}) como referência para estimar os tempos de transferência de carga [84,85]. O tempo de vida do estado de camada interna excitado é uma característica do elemento e, portanto, é independente da sua coordenação. Estes valores encontram-se tabelados segundo Campbell [92], onde o valor para o caso específico do S1s é de 1,27 fs (1 fs = 10^{-15} s). Os tempos de transferência de carga (τ_{TC}) são estimados considerando os decaimentos espectador e de transferência de carga como dois processos independentes (1 e 2) competindo entre si, regidos por um decaimento exponencial (com constantes $k_{1,2}$ ou tempo de decaimento ($\tau_{1,2}$)). O número total de eventos de ambos os canais ($N_{1,2}$) será diretamente proporcional à razão dos coeficientes k ou inversamente proporcional à razão entre os tempos de decaimento [85, 87].

$$I_{1,2} = \int (P_{1,2}(E)) dE \quad 5.3$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad 5.4$$

Onde $I_{1,2}$ e $P_{1,2}$ correspondem, respectivamente, à integral e aos componentes espectrais dos processos de decaimento de camada interna e transferência de carga (1 e 2).

O tempo de vida do buraco de camada interna (τ_C) é tabelado e não varia significativamente com o ambiente químico do átomo [91]. Com isso, o tempo de transferência de carga (τ_{TC}) é obtido diretamente através da razão entre a integral dos componentes espectrais [85, 88–90]:

$$\tau_{TC} = \left(\frac{I_{\text{espectador}}}{I_{TC}} \right) \times \tau_{CH} \quad 5.5$$

Onde $I_{\text{espectador}}$ ($I_{ESP1} + I_{ESP2}$) representa a intensidade integral das contribuições Auger espectador e I_{TC} representa a intensidade integral da contribuição de transferência de carga. Tempos menores de τ_{TC} equivale a maior acoplamento

eletrônico entre estados no nanocompósito. As intensidades $I_{\text{espectador}}$ e I_{TC} são determinadas a partir da deconvolução dos espectros RAS como é mostrado na Figura 5.37. O processo de convolução dos espectros RAS é feito utilizando uma função de perfil pseudo-Voigt (combinação linear de gaussianas (G) e lorentzianas (L)) e utilizando a função Shirley para simular a linha base.

A Tabela 5.7 resume os valores de tempo de transferência de carga τ_{TC} para as energias correspondentes as transições eletrônicas S1s-S3p_{x,y}, S1s-S3p_z, S1s- π^* (C=C) e S1s- σ^* (S-C). Para elétrons excitados para o estado eletrônico do MoS₂ S3p_{x,y} os tempos de transferência de carga são maiores que 12,7 fs, o que significa que existe pouca probabilidade do elétron se transferir para seu entorno. Observa-se uma diminuição da ordem de ~50 % dos tempos τ_{TC} para os elétrons excitados para os estados eletrônicos as energias S1s-S3p_z e S1s- π^* (C=C), o que é uma evidência do forte acoplamento eletrônico desses estados do polímero P3HT e do MoS₂. Para elétrons excitados no σ^* (S-C) não existem grandes diferenças nos valores de tempos τ_{TC} para as amostras P3HT e o nanocompósito MoS₂/Gr/P3HT. Este resultado indica que este estado eletrônico no polímero apresenta baixo acoplamento eletrônico com o nanocompósito.

Tabela 5.7. Tempos de transferência de carga em femtosegundo obtidos a partir da equação 5.5 para P3HT e MoS₂/Gr/P3HT estimados usando o método de core-hole clock.

Energias de fóton (eV)	τ_{TC} (fs)	
	P3HT	MoS ₂ /Gr/P3HT
2471,0	> 12,7	> 12,7
2472,5	7,30	3,50
2473,0	4,41	2,53
2474,0	0,99	0,92

O forte acoplamento eletrônico entre as componentes que formam a heteroestrutura é um parâmetro importante para a sua utilização como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos como células solares, fotodiodos entre outros. Baseando em nossos resultados foi observado um forte acoplamento entre os estados eletrônicos do polímero semicondutor P3HT e do nanocompósito

MoS₂/grafeno, o que faz com que esse sistema possa ser potencialmente aplicável para desenho de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos mais eficientes.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1. Conclusões

A presente dissertação apresentou um método eficiente de esfoliação para materiais laminares do tipo DMTs (MoS_2 e WS_2) combinando esfoliação mecânica por *ball milling* e banho de ultrassom.

Estudou-se a influência do tempo de moagem na eficiência da esfoliação obtendo-se melhores resultados para amostras moídas por 2 h. Para tempos maiores não observou-se uma melhora na eficiência da esfoliação, e sim uma diminuição no tamanho das lamelas. As dispersões obtidas depois do tratamento de ultrassom após 12 h foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM) mostrando que são constituídas por folhas de uma a duas camadas do material DMTs. Valores de eficiência de esfoliação obtidos através da espectroscopia de absorção UV-Vis a partir do método proposto variam entre 9,5% à 85%, utilizando-se as condições mais eficientes em cada um dos materiais (amostra moída por 2 h). Na metodologia proposta a esfoliação mecânica por *ball milling* precedendo à esfoliação líquida por banho de ultrassom reduz grandemente os tempos de ultrassom necessários para obter uma eficiência considerável.

Nanocompósitos do material DMTs MoS_2 esfoliado e grafeno foram obtidos a partir de uma síntese hidrotermal. A morfologia deste nanocompósito foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como sua composição química foi estudada por espectroscopia de dispersão de Raios X. Os resultados obtidos mostraram uma morfologia laminar para o MoS_2 e uma distribuição homogênea de cada um dos componentes do nanocompósito.

Uma heteroestrutura híbrida orgânica/inorgânica foi construída a partir de um polímero semicondutor P3HT e o nanocompósito MoS₂/grafeno. A estrutura eletrônica desta heteroestrutura foi investigada por espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), espectroscopia de absorção de Raios X (NEXAFS) e Auger ressonante (RAS). Os resultados das análises da espectroscopia Raman e XPS mostraram um acoplamento eletrônico entre o polímero e o nanocompósito. Tempos de transferência de carga no nanocompósito MoS₂/Gr/P3HT foram estimados usando o método de *core-hole clock* e a partir de uma análise quantitativa dos espectros de S-KLL RAS. Os resultados desta análise mostraram que o acoplamento eletrônico entre o polímero e o nanocompósito acontece principalmente através dos estados eletrônicos S3p_z do MoS₂ e π* (C=C) do P3HT.

O conjunto destas caracterizações mostra que a estrutura híbrida MoS₂/Gr/P3HT apresenta um forte acoplamento eletrônico o que faz desse sistema potencialmente aplicável em novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos mais eficientes.

6.2. Perspectivas futuras

Por fim, tendo em vista possibilitar a continuidade deste projeto, sugere-se:

- (a) A combinação dos materiais DMTs, MoS₂ e WS₂, com grafeno utilizando diferentes relações de proporção.
- (b) Análise das propriedades magnéticas do nanocompósito MoS₂/grafeno e MoS₂/grafeno/P3HT.
- (c) Desenvolvimento de dispositivo eletrônico como aplicação do nanocompósito estudado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric fields effect in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–9, 2004.
- [2] S. A. Han, R. Bhatia, and S.-W. Kim, “Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nano Converg.*, vol. 2, no. 1, p. 17, 2015.
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–91, 2007.
- [4] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1102–20, 2014.
- [5] E. Gibney, “The super materials that could trump graphene,” *Nature*, vol. 522, no. 7556, pp. 274–276, 2015.
- [6] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties,” *Adv. Phys.*, vol. 18, no. 73, pp. 193–335, 1969.
- [7] T. SHISHIDOU, A. J. FREEMAN, and R. ASAHI, “Effect of GGA on the half-metallicity of the itinerant ferromagnet CoS_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 18, p. 180401, 2001.
- [8] R. Fivaz and E. Mooser, “Electron-phonon interaction in semiconducting layer structures,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3A, p. A833, 1964.
- [9] R. Fivaz and E. J. P. R. Mooser, “Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures,” *Phys. Rev.*, vol. 163, no. 3, p. 743, 1967.
- [10] B. RADISAVLJEVIC, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS_2 transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, p. 147, 2011.
- [11] J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, and Y. Iwasa, “Superconducting dome in a gate-tuned band insulator,” *Science (80-.)*, vol. 338, no. 6111, pp. 1193–1196, 2012.
- [12] C. Manish, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Jong, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, pp. 263–275, 2013.

- [13] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of optical, electrical and structural properties.," *Adv. Phys.*, vol. 18, pp. 193–335, 1969.
- [14] Y. Garcia-Basabe *et al.*, "Phase transition and electronic structure investigation of MoS₂-reduced graphene oxide nanocomposite decorated with Au nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 47, 2019.
- [15] A. Ambrosi, Z. Sofer, and M. Pumera, "2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 40, pp. 8450–8453, 2015.
- [16] A. Kuc, "Low-dimensional transition-metal dichalcogenides," *Chem. Model.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–29, 2015.
- [17] S. Ghatak, A. N. Pal, and A. Ghosh, "Nature os eletronic state in atomically thin MoS₂ fieldeffect transistors.," *Acsnano*, vol. 5, pp. 7707–7712, 2011.
- [18] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, "Single-layer MoS₂ transistors.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 147–150, 2011.
- [19] Y. Yoon, K. Ganapathi, and S. Salahuddin, "How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 3768–3773, 2011.
- [20] G. H. Lee *et al.*, "Flexible and transparent MoS₂ field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7931–7936, 2013.
- [21] S. Ertolazzi, D. Krasnozhan, and A. Kis, "Nonvolatile memory cells based on MoS₂/graphene heterostructures," *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3246–3252, 2013.
- [22] M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, "Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 3664–3670, 2013.
- [23] S. Ghatak, A. N. Pal, and A. Ghosh, "Nature os eletronic state in atomically thin MoS₂ fieldeffect transistors," *Acsnano*, vol. 5, pp. 7707–7712, 2011.
- [24] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, "Single-layer MoS₂ transistors," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 147–150, 2011.
- [25] Y. Yoon, K. Ganapathi, and S. Salahuddin, "How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 3768–3773, 2011.
- [26] R. Fivaz and E. Mooser, "Mobility of charge carriers in semiconducting layer

- structures,” *Phys. Rev.*, vol. 163, pp. 743–755, 1967.
- [27] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin MoS₂: A new directgap semiconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, pp. 136805-1-136805-4, 2010.
- [28] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. W. Chen, and M. Chhowalla, “Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂,” *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 5111–5116, 2011.
- [29] R. K. Jha and P. K. Guha, “Humidity Sensing Properties of Coexfoliated Heterogeneous WS₂/WSe₂ Nanohybrids,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 3, pp. 582–589, 2018.
- [30] R. E. Trentin, “Propriedades fisico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de Si₃N₄ contendo MoS₂,” UCS, 2013.
- [31] J. Gusakova *et al.*, “Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method),” *Phys. status solidi*, vol. 214, no. 12, p. 1700218, 2017.
- [32] S. Jo, N. Ubrig, H. Berger, A. B. Kuzmenko, and A. F. Morpurgo, “Mono- and Bilayer WS₂ Light-Emitting Transistors,” *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 2019–2025, 2014.
- [33] H. Shirakawa, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)_x,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 16, pp. 578–580, 1997.
- [34] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend., “Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers,” *Science (80-.)*, vol. 280, no. 5370, pp. 1741–1744, 1998.
- [35] E. C. Rios, A. V. Rosario, R. M. Q. Mello, and L. Micaroni, “Poly(3-methylthiophene)/MnO₂ composite electrodes as electrochemical capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 163, pp. 1137–1142, 2007.
- [36] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, “Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 1323–1338, 2009.
- [37] B. M. Omer, “Optical Properties of Poly (3-hexylthiophene-2 5-diyl) and Poly(3-hexylthiophene - 2 5-diyl)/[6 6]-Phenyl C61-butyril Acid 3-ethylthiophene Ester ThinFilms,” *J. nano- Electron. Phys.*, vol. 5, no. 3, 2013.
- [38] O. Oklobia and T. S. Shafai, “A study of donor/acceptor interfaces in a blend of

- P3HT/PCBM solar cell: Effects of annealing and PCBM loading on optical and electrical properties,” *Solid. State. Electron.*, vol. 87, pp. 64–68, 2013.
- [39] H. Y, H. Y, T. C, Z. X, L. Q, and S. M, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanomaterials for biosensing applications.,” *Mater Chem Front*, vol. 1, pp. 24–36, 2017.
- [40] L. Q, Y. Y, M. Q, C. B, and Z. H., “2D transition-metal-dichalcogenide-nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions.,” *Adv Mater*, vol. 28, pp. 1917–33, 2016.
- [41] X. LM, “Two-dimensional transition-metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications.,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 44, pp. 18392–401., 2015.
- [42] P. X, P. L, W. C, and X. Y., “Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 3303–23., 2014.
- [43] L. Z, L. SP, and Y. F., “Functionalized graphene and other two-dimensional materials for photovoltaic devices: device design and processing.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 5638–79., 2015.
- [44] N. J, J. MK, S. M, H. J, K. JS, and P. M, “Low-frequency noise in multilayer MoS₂ field effect transistors: the effect of high-k passivation.,” *Nanoscale*, vol. 6, pp. 433–41, 2014.
- [45] T. D. Thanh *et al.*, “Recent advances in two-dimensional transition metal dichalcogenides-graphene heterostructured materials for electrochemical applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 96, pp. 51–85, 2018.
- [46] Y. Garcia-Basabe, G. G. Parra, C. Marina B. Barioni, C. D. Mendoza, F. C. Vicentine, and D. G. Larrude, “Species selective charge transfer dynamics in a P3HT/MoS₂ van der Waals heterojunction: fluorescence lifetime microscopy and core hole clock spectroscopy approaches,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 23521, 2019.
- [47] A. Ayari, E. Cobas, O. Ogundadegbe, and M. S. Fuhrer, “Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, pp. 014507-1-014507–5, 2007.
- [48] P. Joensen, R. F. Frindt, and S. R. Morrison, “Single-layer MoS₂,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 21, no. 4, pp. 457–461, 1986.
- [49] X. Li *et al.*, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on

- copper foils,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- [50] C. E. M. de Campos, “Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [51] C. Suryanarayana, “Mechanical Alloying and Milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 1–184, 2001.
- [52] M. YI and Z. SHEN, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, 2015.
- [53] J. N. Coleman, “Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 3680–3695, 2009.
- [54] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, “Liquid Exfoliation of Layered Materials,” *Science (80-.)*, vol. 340, no. 6139, pp. 1226419–1226419, 2013.
- [55] J. N. Coleman *et al.*, “Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials,” *Science (80-.)*, vol. 331, no. 6017, pp. 578–711, 2011.
- [56] M. Lotya *et al.*, “Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620, 2009.
- [57] U. Khan, A. O’Neill, M. Lotya, S. De, and J. N. Coleman, “High-concentration, solvent exfoliation of graphene dispersions,” *Small*, vol. 6, no. 7, pp. 864–871, 2010.
- [58] L. Guardia, J. I. Paredes, R. Rozada, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, “Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 27, p. 14115, 2014.
- [59] Y. Hernandez *et al.*, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite,” *Nat. Nanotech*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008.
- [60] K. B. Ricardo, A. Sendekia, and H. Liu, “Surfactant-free exfoliation of graphite in aqueous solutions,” *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 50, no. 21, pp. 2751–2754, 2014.
- [61] J. Shen *et al.*, “Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by

- Directly Probing and Matching Surface Tension Components.,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 8, pp. 5449–5454, 2015.
- [62] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, 5th ed. Ed. Bookman, 2002.
- [63] R. M. Silverstein and G. C. Bassler, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5th ed. Guanabara Koogan, 1994.
- [64] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2nd ed. São Paulo: UNESP, 2008.
- [65] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. I. Brown, *Introductory Raman spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier, 2003.
- [66] J. M. Chen and C. S. Wang, “Second order Raman spectrum of MoS₂,” *Solid State Commun*, vol. 14, no. 9, pp. 857–860, 1974.
- [67] X. Zhang, Q.-H. Tan, J.-B. Wu, W. Shi, and P.-H. Tan, “Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 12, pp. 6435–6450, 2016.
- [68] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [69] P. S. P. Herrmann *et al.*, “Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros,” *Polímeros*, vol. 7, no. 4, pp. 51–61, 2010.
- [70] J. W. Edington, *Practical electron microscopy in materials science*, 3rd ed. N.V. Philips, 1976.
- [71] USP, “Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia,” *Princípio de Funcionamento*, 2019. [Online]. Available: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>. [Accessed: 20-Aug-2019].
- [72] B. D. CULLITY, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1959.
- [73] F. Damiani, P. J. Tatsch, and R. R. Neli, “X-Rays Photoelectron Spectroscopy - XPS/ESCA,” *DSIF - Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica*, 2000. .
- [74] B. G. A. L. BORGES, “Caracterização de fotorresinas através de técnicas espectroscópicas de superfície empregando fótons e elétrons de alta energia,” *Diss. (Mestrado em Química) Curso pós-graduação em Química, Univ. Fed. do Rio Janeiro*, 2011.

- [75] F. Ghasemi and S. Mohajerzadeh, "A Sequential Solvent Exchange Method for Controlled Exfoliation of MoS₂ suitable for Phototransistor Fabrication," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 45, pp. 31179–31191, 2016.
- [76] Z. Tang, Q. Wei, and B. Guo, "A generic solvent exchange method to disperse MoS₂ in organic solvents to ease the solution process," *Chem. Commun.*, vol. 50, p. 3934, 2014.
- [77] M. A. Py and R. R. Haering, "Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds," *Can. J. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 76–84, 1983.
- [78] F. Perrozzi, S. M. Emamjomeh, V. Paolucci, G. Taglieri, L. Ottaviano, and C. Cantalini, "Thermal stability of WS₂ flakes and gas sensing properties of WS₂/WO₃ composite to H₂, NH₃ and NO₂," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 243, pp. 812–822, 2017.
- [79] O. Y. Posudievsky *et al.*, "Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk MoS₂," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 39, pp. 6411–6415, 2013.
- [80] O. Y. Posudievsky *et al.*, "Liquid exfoliation of mechanochemically nanostructured tungsten disulfide to a graphene-like state," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 8, p. 085704, 2018.
- [81] A. K. Mishra, K. V. Lakshmi, and L. Huang, "Eco-friendly synthesis of metal dichalcogenides nanosheets and their environmental remediation potential driven by visible light," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 15718, 2015.
- [82] A. O'Neill, U. Khan, and J. N. Coleman, "Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS₂ with Increased Flake Size," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 2414–2421, 2012.
- [83] A. Jawaid *et al.*, "Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS₂," *Chem. Mater.*, vol. 28, p. 337–348, 2016.
- [84] E. Nguyen *et al.*, "Investigation of two-solvent grinding-assisted liquid phase exfoliation of layered MoS₂," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 53–59, 2015.
- [85] E. L. Ratcliff, J. L. Jenkins, K. Nebesny, and N. R. Armstrong, "Electrodeposited, 'Textured' Poly(3-hexyl-thiophene) (e-P3HT) Films for Photovoltaic Applications," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 5796–5806, 2008.
- [86] E. L. Ratcliff, P. A. Leea, and N. R. Armstrong, "Work function control of hole-

- selective polymer/ITO anode contacts: an electrochemical doping study,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 2672, 2010.
- [87] D. Zhao, L. Li, W. Niua, and S. Chen, “Highly conductive polythiophene films doped with chloroauric acid for dual-mode sensing of volatile organic amines and thiols,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 243, pp. 380–387, 2017.
- [88] Y. Garcia-Basabe *et al.*, “Ultrafast charge transfer dynamics pathways in two-dimensional MoS₂–graphene heterostructures: a core-hole clock approach,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 44, pp. 29954–29962, 2017.
- [89] Y. Garcia-Basabe, D. Ceolin, A. J. Zarbin, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, “Ultrafast interface charge transfer dynamics on P3HT/MWCNT nanocomposites probed by resonant Auger spectroscopy,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 46, pp. 26416–26422, 2018.
- [90] R. Friedlein, S. Braun, M. P. de Jong, W. Osikowicz, M. Fahlman, and W. R. Salaneck, “Ultrafast charge transfer in organic electronic materials and at hybrid interfaces studied using the core-hole clock technique,” *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 183, pp. 101–106, 2011.
- [91] D. Menzel, “Ultrafast charge transfer at surfaces accessed by core electron spectroscopies,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 10, pp. 2212–2223, 2008.
- [92] J. L. Campbell and T. Papp, “Widths of the atomic K–N₇ levels,” *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 77, no. 1, pp. 1–56, 2001.
- [93] Y. Garcia-Basabe, C. F. Marchiori, C. E. de Moura, A. B. Rocha, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, “Charge transfer Dynamics and Molecular Orientation probed by core electron Spectroscopies on thermal-annealed Polysilafluorene Derivative: Experimental and Theoretical Approaches,” *J. Phys. Chem.*, vol. 118, pp. 23863–23873, 2014.
- [94] S. VIJAYALAKSHMI, “Core-hole-clock spectroscopy: Characterization of the method and dynamics of charge transfer at adsorbate metal interfaces,” Universität Hamburg, 2007.
- [95] L. Cao, X. Y. Gao, A. T. Wee, and D. C. Qi, “Quantitative Femtosecond Charge Transfer Dynamics at Organic/Electrode Interfaces Studied by Core-Hole Clock Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 7880–7888, 2014.
- [96] H. IKEURA-SEKIGUSHI and T. SEKIGUSHI, “Femto- and attosecond electron dynamics in -Guanosine monophosphate interface as probed by resonant

Auger spectroscopy.," *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, pp. 1085–1088, 2010.